

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

FACULTÉ DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE,
DE CHIMIE ANALYTIQUE
ET DE MICROCHIMIE

PROF. PAUL-E. WENGER

SUR QUELQUES SOLUTIONS SOLIDES
DE TERRES RARES DANS LES OXYDES
ET SULFURES DE STRONTIUM

THÈSE

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

BERND GOLDSCHMIDT

D'ESSEN

LICENCIÉ ÈS SCIENCES CHIMIQUES

THÈSE N° 1248

W. TH. WEBELS, ESSEN

1958

UNIVERSITÉ DE GENÈVE FACULTÉ DES SCIENCES
LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE, PROF. PAUL-E. WENGER
DE CHIMIE ANALYTIQUE
ET DE MICROCHIMIE

SUR QUELQUES SOLUTIONS SOLIDES
DE TERRES RARES DANS LES OXYDES
ET SULFURES DE STRONTIUM

THÈSE

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

BERND GOLDSCHMIDT

D'ESSEN

LICENCIÉ ÈS SCIENCES CHIMIQUES

THÈSE N° 1248

W. TH. WEBELS, ESSEN



La faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur

Paul-E. WENGER

autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion
sur les propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 2 février 1956

Le doyen: Edouard Paréjas

Thèse No 1248

Le présent travail a été exécuté pendant les années 1953 à 1955 à l'institut de chimie minérale de l'Université de Fribourg en Brisgau sous la direction de M. le professeur G. Brauer.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance la plus vive pour tout l'intérêt qu'il a porté à mon travail et l'aide constante dont il m'a fait bénéficier.

Ma gratitude va également à M. le professeur P.-E. Wenger pour ses encouragements pendant mes études et pour sa permission de présenter ma thèse à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Das kristallchemische
Verhalten von Seltenerdionen in den Phasen
Strontiumoxyd und Strontiumsulfid

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Der Einbau Seltener Erden in das Gitter des Strontiumoxyds	10
1. Voraussetzungen für das Auftreten heterotyper Mischphasen	10
2. Gittergeometrische Zusammenhänge	11
3. Das System $\text{SrO-LaO}_{1,5}$	16
a) Herstellung der Präparate	17
b) Röntgenographische Untersuchungen	18
4. Das System $\text{SrO-ErO}_{1,5}$	20
a) Röntgenographische Untersuchungen	20
b) Dichtebestimmungen	21
c) Gitterkonstanten-Vergleich	23
5. Gitterenergetische Überlegungen	29
a) Diskussion der vorliegenden Literatur	29
b) Rechnung nach Schottky und Jost	32
c) Verfeinerte Rechnung nach Schottky und Jost	34
d) Rechnung unter Annahme vollständiger Assoziation	38
e) Bestimmung des Assoziationsgrades der Fehlstellen	53
f) Diskussion der Ergebnisse	56
6. Das System $\text{SrO-SmO}_{1,5}$	60
a) Glühtemperatur 700°C	60
b) Glühtemperatur 950°C	62
c) Glühtemperatur 1400°C	63
3. Über die Wertigkeit von Lanthaniden im SrS-Gitter	64
1. Diskussion und Deutung in der Literatur beschriebener Versuchsergebnisse	64
2. Gittergeometrischer Vergleich	69
3. Experimentelles	75
a) Arbeitsmethode	75
b) Experimentelle Hilfsmittel	76
Apparatur	76
Wägung	81
Analyse	83
c) Präparatives	83
d) Schlußbemerkung	89
4. Zusammenfassung	90
5. Anhang	91
6. Literaturverzeichnis	96

A. Einleitung

Der Begriff Festkörperphysik wird in steigendem Maße zu einem der geläufigsten „Schlagworte“ innerhalb der modernen Naturwissenschaften, „Schlagwort“ deshalb, da man unter der Bezeichnung Festkörperphysik durchaus kein klar umrissenes Arbeitsgebiet versteht. Einbezogen werden so heterogene Begriffe wie: mechanische Festigkeit der Metalle, Halbleitung, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Photochemie. Die technischen Ergebnisse der unter dem Begriff Festkörperphysik zusammengefaßten Arbeitsrichtungen sind nicht weniger heterogen. Als Beispiele seien nur genannt: vergüteter Stahl, Transistor, Leuchtstoffe, photographische Platte.

„Als verbindender Gedanke scheint nur zu bleiben, daß es sich um den festen Zustand der Materie handelt. Zum Glück kommt aber zu diesem äußeren verbindenden Rahmen ein beherrschendes physikalisches Prinzip, auf das alle diese Phänomene zurückgeführt werden können. Das ist die **Störung** im regelmäßigen idealen Kristallaufbau der Materie. Alle Probleme der modernen Festkörperphysik haben es nämlich mit Störungen dieser idealen Gitterordnung zu tun¹.“

Doch sind bis heute die Anschauungen über diese Störungen noch recht verschwommen, und die exakten Messungen beschränken sich meist auf wenige Modellsubstanzen. (Solche Modellsubstanzen sind die zunächst von Pohl und Mitarbeiter² untersuchten Alkalihalogenide und in etwa die Si- und Ge-Transistoren.) Diese Unfertigkeit der Festkörperphysik hat einen doppelten Grund.

Einerseits ist die quantitative wellen- oder quantenmechanische Behandlung ihrer Probleme so kompliziert, daß sie praktisch kaum durchgeführt werden kann. Andererseits sind saubere experimentelle Messungen ungemein erschwert, weil auch eine äußerste Verfeinerung der präparativen Chemie kaum ausreicht, um die geringsten Verunreinigungen, die für diese Störungen von entscheidendem Einfluß sein können, zu verhindern bzw. sie genau zu dosieren.

Gerade aus diesen Schwierigkeiten erhellt die Bedeutung der Kristallphosphore für die Gesamtheit der Festkörperphysik. Nach P. Brauer³ sind die Kristallphosphore „eine Klasse gestörter Realkristalle (von verschiedensten chemischen Zusammensetzungen), bei denen man die Störungen chemisch-präparativ beherrscht oder doch Grund zur Hoffnung hat, sie in die Hand zu bekommen, und deshalb ihre physikalische Natur und die von ihnen verursachten Erscheinungen gut studieren kann“.

Schon im Jahre 1889 entdeckte Lenard⁴ die SrO- und SrS-Phosphore. Die Leuchtfähigkeit dieser Kristalle beruht auf Störungen, hervorgerufen durch sogenannte Aktivatoren. Das sind Übergangselemente, hier meist Lanthaniden, die in geringen Mengen ($\sim 10^3$ -%) den „reinen“ Kristallen zugesetzt werden. Diese nach Lenard benannten Leuchtstoffe haben wegen der Einfachheit ihrer Zusammensetzung noch heute große wissenschaftliche Bedeutung, besonders die von R. Tomaschek und P. Brauer⁵ zuerst untersuchten Mischphosphore, bei denen die Aktivatoren durch Zusatz weiterer Elemente sensibilisiert werden.

Nach W. Schottky⁶ ist bei diesen Phosphoren „dem Ladungswechsel der Störstelle, also der Abtrennung und Anlagerung von Defektelektronen, eine wesentliche Beteiligung am Leuchtvorgang zuzuerkennen“. Dieser Wertigkeitswechsel läßt sich auch energetisch verstehen. An Hand gittertheoretischer Rechnungen⁷ konnte P. Brauer⁸ zeigen, daß im SrS-Gitter ein leichter Wertigkeitswechsel der eingebauten Lanthaniden vom dreiwertigen Zustand in den zweiwertigen zu erwarten ist, wenn das Ionisierungspotential der zweiwertigen Lanthaniden zu ~ 30 eV angenommen wird. Die Ionisierungsarbeiten der zweiwertigen Selten-erdionen sind nicht bekannt, aber ihre Größenordnung dürfte zumindest für einige Elemente der Lanthanidenreihe bei 30 eV liegen*.

So schien es sinnvoll, einmal von der kristallchemischen Seite das Verhalten der Lanthaniden im SrO- und SrS-Gitter zu untersuchen. Die gestellte Aufgabe läßt sich etwa dahingehend formulieren, den Bereich abzustecken, in dem Ionen aus der Reihe der Seltenen Erden die Sr-Ionen sowohl im SrO- wie im SrS-Gitter substituieren können, und festzustellen, welche Wertigkeit die Lanthaniden hier einnehmen. Besonders sollte darauf geachtet werden, ob ein Wertigkeitswechsel der eingebauten Ionen nachzuweisen ist.

B. Der Einbau Seltener Erden in das Gitter des Strontiumoxyds

1. Voraussetzungen für das Auftreten heterotyper Mischphasen

Schon im Jahre 1819 prägte E. Mitscherlich⁹ den Begriff der Isomorphie und erkannte die Bedeutung der Mischkristallbildung für die Klärung des Aufbaus der festen Materie. Dennoch vergingen über 100 Jahre, bis genügend systematische Untersuchungen vorlagen, damit V. M. Goldschmidt 1927 die Bedingungen für das Auftreten von Mischkristallen formulieren konnte.

Nach V. M. Goldschmidt¹⁰ sind Substanzen isomorph mischbar, wenn sie bei ähnlicher Bindungsart dem gleichen Formel- und Gittertyp angehören. Außerdem dürfen sich die Ionen (bzw. Atome), aus denen die Partner aufgebaut sind, in ihrem Raumbedarf nicht wesentlich unterscheiden, und zwar soll die Differenz der Ionenradien nicht mehr als 10% betragen.

Das spätere Auffinden von sogenannten anomalen Mischkristallen, bei denen die Komponenten verschiedene stöchiometrische Zusammensetzung besitzen (so bilden z. B. LiCl und MgCl₂ eine durchgehende Mischkristallreihe¹¹), fordert eine Erweiterung dieser Bedingungen. Diese kann folgendermaßen formuliert werden: **Auch Kristalle von verschiedenem Formel- und Gittertyp können ineinander löslich sein, wenn ihre Strukturen einen vergleichbaren Aufbau zeigen und die Größe ihrer Elementarzellen ähnlich ist oder ganzzahlige Vielfache ihrer Elementarzellen einander gleichen.** Dabei differieren die Radien der sich vertretenden Ionen oder Atome in manchen Mischkristallen um mehr als 20%.

Die Erklärung für die hier aufgeführten Löslichkeitsbedingungen kann nur energetischer Natur sein. Ist die Lösungsenergie negativ, liegt starke Mischbar-

* Die Rechnung von P. Brauer ergab weiterhin, daß im SrO-Gitter die Reduktion eines eingebauten dreiwertigen Seltenerdions zur zweiwertigen Stufe schwerer erfolgt als im SrS-Gitter.

keit vor bis zum Grenzfall des lückenlosen Übergangs zwischen den Partnern. Ist die Lösungsenergie positiv, so wird die Löslichkeit immer gering sein und oft erst bei hohen Temperaturen merkbar werden.

Beim Einbau einer isotypen* Substanz tritt hauptsächlich durch die abweichende Größe der substituierenden Ionen eine Änderung der Gitterkonstanten des Wirtsgitters ein, und sowohl eine Vergrößerung wie eine Verkürzung des Gleichgewichtsabstandes verbraucht Energie. Überschreitet die Differenz der Ionenradien 10 %, ist schließlich so viel Lösungsenergie aufzuwenden, daß die Löslichkeit unmeßbar klein bleibt¹³.

Bei heterotypen Mischkristallen wird eine Verzerrung des Wirtsgitters nicht so sehr durch die abweichende Größe der eingebauten Ionen als vielmehr durch die Größendifferenz vergleichbarer Zellen der gelösten Phase und des Wirtsgitters hervorgerufen. Dabei müssen diese Zellen einen verschiedenen Atombestand haben entsprechend der verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzung der Partner.

Außer der hierfür aufzuwendenden Lösungsenergie muß die sicher viel größere Energie aufgebracht werden, um den gelösten Ionen anstatt des ursprünglichen Gitterverbandes die Struktur des Wirtsgitters aufzuzwingen, wobei sich die Koordination dieser Ionen ändert. Daß hierzu tatsächlich Energie aufzuwenden ist, ersieht man aus der Stabilität des ursprünglichen Gitters der gelösten Phase, denn dessen Stabilität resultiert aus der Tatsache, daß die hierbei verwirklichte Anordnung der Ionen die tiefstmögliche Energiestufe darstellt.

Daher schreibt Y. Haven¹⁴, heterotype Mischbarkeit sei nur dann möglich, wenn die nach den vorangehenden Überlegungen zu erwartende stark positive Lösungsenthalpie wenigstens zum großen Teil durch einen entsprechenden Energiegewinn ausgeglichen wird. Eine Möglichkeit, diese Energie aufzubringen, sieht er in der Polarisierung des Wirtsgitters einerseits durch die höher oder niedriger geladenen eingebauten Ionen, andererseits durch die ebenfalls elektrisch geladenen Fehlstellen, die die abweichende Ladung der eingebauten Fremdionen ausgleichen.

2. Gittergeometrische Zusammenhänge

Ein Vergleich von Strontiumoxyd mit den Sesquioxiden der Lanthaniden soll zeigen, ob die im vorangehenden Kapitel aufgeführten Bedingungen erfüllt sind und daher eine Löslichkeit der Seltenen Erden im Strontiumoxyd zu erwarten ist.

Würden alle Seltenerdoxyde im gleichen Gittertyp kristallisieren, so müßte nach V. M. Goldschmidt ihre Löslichkeit im Strontiumoxyd mit steigender Ordnungszahl kleiner werden. Der Ionenradius von La^{3+} unterscheidet sich nur um 5 % von dem des Strontiumions. Aber infolge der Lanthanidenkontraktion nimmt diese Differenz bis zum Lu^{3+} auf 22 % zu.

Nach Y. Haven¹⁴ ist jedoch für die heterotype Löslichkeit der Sesquioxyde im SrO die polarisierende Wirkung der dreiwertigen Kationen von entscheidender Bedeutung, und die Polarisierung nimmt umgekehrt mit der Größe der Kationen,

* Bezeichnung nach F. Laves¹²: dem gleichen Gitter angehörend.

d. h. mit steigender Ordnungszahl in der Lanthanidenreihe an Stärke zu. In erster Näherung dürften sich diese beiden gegeneinander laufenden Effekte kompensieren. Die Tendenz zum Einbau ins Strontiumoxydgitter müßte daher bei allen dreiwertigen Seltenen Erden ziemlich gleich stark sein, nimmt man an, daß sie die gleiche Kristallstruktur besitzen.

Damit läuft die Diskussion über die Möglichkeit der Mischkristallbildung zwischen Strontiumoxyd und den Seltenen Erden auf einen gittergeometrischen Vergleich hinaus.

Die Sesquioxyde der Seltenen Erden kristallisieren in drei verschiedenen Gittertypen, die V. M. Goldschmidt¹⁵ als A-, B- und C-Typ bezeichnete.

Die Struktur des A-Typs wurde von W. H. Zachariasen¹⁶ und später von L. Pauling¹⁷ röntgenographisch aufgeklärt. W. C. Köhler und E. Wollan¹⁸ überprüften neuerdings diese Ergebnisse mit Hilfe der Neutronenbeugungsmethode. Eine kleine Diskrepanz der Parameterwerte konnte dabei zugunsten der Paulingschen Angaben entschieden werden.

Es handelt sich bei diesem Gitter um den hexagonalen D5₂-Typ des Strukturberichtes¹⁹, den man sich als ein Cäsiumchloridgitter vorstellen kann, dessen Punktlagen etwas verschoben sind, während ein Drittel der Metallpunktlagen regelmäßig unbesetzt ist²⁰.

Den C-Typ konnte L. Pauling²¹ nach einem ähnlichen Strukturvorschlag von W. H. Zachariasen²² als kubisch bestimmen. Diese als D5₃-Typ klassifizierte Struktur läßt sich auffassen als ein Fluoritgitter mit geringfügiger Verschiebung der Punktlagen und verdoppelter Gitterkonstante, bei dem ein Viertel der Sauerstoffplätze periodisch unbesetzt bleibt.

Die komplizierte B-Struktur ließ sich bisher nicht aufklären. — In welchem der drei Gittertypen ein bestimmtes Sesquioxyd aus der Reihe der Seltenen Erden kristallisiert, hängt von der Stellung des Kations innerhalb der Lanthanidenreihe und von der Temperatur der Vorbehandlung ab. Nach Arbeiten von V. M. Goldschmidt²³ sowie nach neueren Untersuchungen von K. Löhberg²⁴, H. Bommer²⁵ und M. Foex²⁶ verschieben sich die Stabilitätsbereiche mit steigender Ordnungszahl des Kations nach höheren Temperaturen. Die C-Modifikation ist bei tieferen Temperaturen bei allen Sesquioxyden der Lanthaniden beständig. Der A-Typ und der selten als Übergangszustand vorkommende B-Typ konnten dagegen nur bei den Ceriterden (einschließlich des Gadoliniumoxyds) bei hohen Temperaturen erhalten werden. In einzelnen Fällen ist auch ein Einfluß der Darstellungsart der Oxydpräparate (z. B. aus Oxalat, Carbonat oder Nitrat) nachgewiesen.

In neueren Arbeiten wird sehr nur selten das Auftreten der B-Struktur erwähnt, während einige Autoren berichten, ihre Versuche, dieses Gitter zu erhalten, seien fehlgeschlagen^{24, 25}.

Auch nach den Erfahrungen im hiesigen Institut ist die Bildung der B-Modifikation an schwer reproduzierbare und noch ungeklärte Vorbehandlungsbedingungen gebunden, falls nicht sogar die Anwesenheit unbekannter Verunreinigungen

gen notwendig ist. Bei Untersuchungen, die fast alle Seltenerd-oxyde umfaßten, beobachteten G. Brauer und H. Grädinger²⁷ nur bei einer bei 1400 °C getemperten SmO_{1,5}-Probe den B-Typ. Neuere noch nicht veröffentlichte Arbeiten von G. Brauer und R. Müller zeigten jedoch, daß bei hochgereinigtem SmO_{1,5} der Umschlag der C- in die B-Struktur stark gehemmt wird. So soll bei dem nachfolgenden Gittervergleich der B-Typ nicht berücksichtigt werden.

Für den gittergeometrischen Vergleich der Seltenen Erden mit dem im Steinsalzgitter kristallisierenden Strontiumoxyd ist es zweckmäßig, alle Gitter in eine hexagonale Aufstellung zu bringen. Dies geschieht bei den kubischen Gittern, indem man eine Raumdiagonale der Elementarwürfel zur c-Achse des hexagonalen Systems macht; d. h. bildlich gesprochen, die kubischen Elementarzellen werden auf die Spitze gestellt.

Um den Vergleich übersichtlicher zu gestalten, sind die Strukturen des A- und des C-Typs gewissermaßen zu idealisieren. Dazu werden beim A-Typ die Strukturparameter mit den von L. Pauling¹⁷ bestimmten Werten, $u = 0,235$ und $v = 0,63$, in $u = 0,167 = \frac{1}{6}$ und $v = 0,67 = \frac{2}{3}$ verwandelt. Beim C-Typ wird der ebenfalls von L. Pauling²¹ ermittelte Parameter der Kationen, $u = 0,03$, vernachlässigt.

Sind die a-Achsen der hexagonalen Aufstellung einander gleich, so muß beim A-Typ die c-Achse um ein Drittel länger sein als bei den kubischen Strukturen, um die drei Gitter in der Packungsdichte der Ionen kommensurabel zu machen. Diese rein theoretisch abgeleitete Streckung der c-Achse entspricht durchaus den in Wirklichkeit vorliegenden Verhältnissen. Nach den Messungen von L. Pauling¹⁷ haben die Quotienten c/a bei den in der A-Struktur kristallisierenden Seltenen Erden die entsprechende Größe.

Dies sei hier belegt an Hand der Daten des LaO_{1,5}, $a = 3,95 \text{ kX}$, $c = 6,15 \text{ kX}$:

$$\frac{c}{a} = \frac{6,15 \text{ kX}}{3,95 \text{ kX}} = 1,56$$

Bei der hexagonalen Aufstellung des Cäsiumchloridgitters ergibt sich ein kleineres Verhältnis:

$$\frac{c}{a} = \frac{\sqrt{3} \cdot a}{\sqrt{2} \cdot a} = 1,22$$

Die beiden Quotienten c/a verhalten sich tatsächlich wie 4 zu 3, oder doch annähernd wie 4 zu 3.

$$\frac{1,56}{1,22} = 1,27 \sim 1,33 = \frac{4}{3}$$

In der Abbildung 1 sind die zu vergleichenden Oxydgitter nebeneinandergestellt. Dabei liegen jeweils die beiden a-Achsen in Richtung der y_1 - und y_2 -Koordinaten und die c-Achsen in Richtung von y_3 .

Die Ausschnitte a, b und c zeigen Projektionen der drei Gitter auf die y_1 - y_3 -Ebene. Hieraus ersieht man, daß bei den dargestellten Gittern alle Punktlagen zu Netzebenen, die mit gleichen Teilchen besetzt sind, zusammengefaßt werden können. In der hexagonalen Darstellung liegen diese Netzebenen senkrecht zur c-Achse bzw. parallel zur Basisfläche.

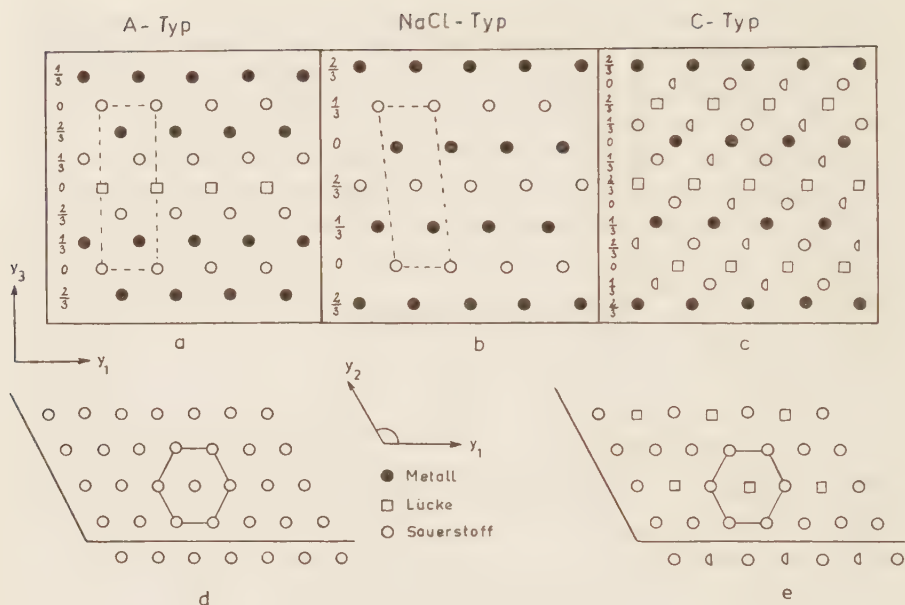


Abbildung 1.

Wie diese Netzebenen gebaut sind, entnimmt man ebenfalls der Abbildung 1. Jede Schicht bildet für sich betrachtet (Teilbild d) eine hexagonale dichteste Kugelpackung, wobei nur bei den Sauerstoffebenen des C-Typ regelmäßige Lücken auftreten, wie der Ausschnitt e zeigt.

Die Gegenüberstellung der verschiedenen charakteristischen Schichtenfolgen läßt erkennen, ob eine heterotype Mischbarkeit zwischen Strontiumoxyd und Seltenen Erden, die jeweils im A- oder C-Typ kristallisieren, zu erwarten ist.

Ein Vergleich der Ionenradien der ersten Lanthaniden mit dem Ionenradius des Strontiums macht eine heterotype Mischbarkeit von Strontiumoxyd mit den bei hohen Temperaturen im A-Typ kristallisierenden Ceriterden wahrscheinlich, besonders da auch die Bindungsverhältnisse in diesen Oxyden ähnlich sein dürften, was z. B. aus der gleich starken Basizität dieser Oxyde hervorgeht. Nach V. M. Goldschmidt²⁸ beträgt der Ionenradius für das Sr^{2+} -Ion 1,27 kX, während die Radien der Lanthaniden vom La^{3+} zum Eu^{3+} -Ion von 1,22 kX auf 1,13 kX abnehmen. Die Größendifferenz der Elementarzellen der entsprechenden Oxyde ist allerdings einschneidender. Die Elementarzelle des $\text{LaO}_{1,4}$ ist um 22 Vol.-% größer als der entsprechende Raumabschnitt im SrO , wobei diese Differenz bis zum $\text{EuO}_{1,4}$ auf 10 Vol.-% abnimmt.

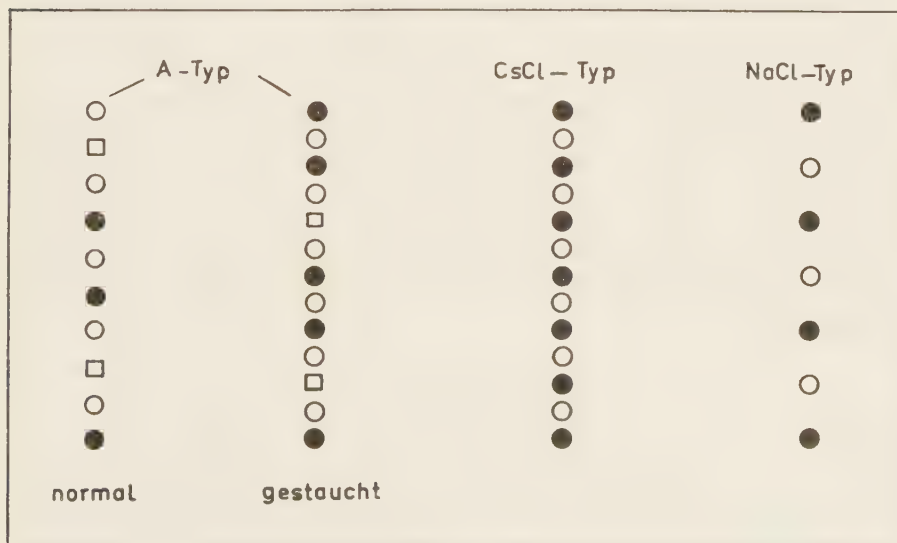
Aber ein Blick auf die Darstellungen in Abbildung 1 zeigt, daß in allererster Linie die Verschiedenheit der Kristallstrukturen verhindert, daß sich im A-Typ kristallisierendes Lanthanoxyd in Strontiumoxyd löst. Bei der A-Struktur sind

Allerdings könnte man sich das Gitter des A-Typs auf Grund folgender Überlegung in das Steinsalzgitter verwandelt denken:

Somit ließe sich theoretisch Lanthanesquioxid in Strontiumoxyd lösen, indem man umgekehrt die Lücken in der Mitte der Elementarzellen des A-Sesquioxidgitters mit Kationen besetzt und gleichzeitig die c-Achse um die Hälfte verlängert. Dies veranschaulicht die Abbildung 2.

Aber die ungemeine Dehnung des Gitters in Richtung der c-Achse ist im realen Kristall ein sicher so endothermer Vorgang, daß eine Mischkristallbildung zwischen SrO und Seltenerdoxyden, die im A-Typ kristallisieren, nicht zu erwarten sein dürfte.

Abbildung 2.



Denkbar ist dagegen eine Löslichkeit, läßt sich das A-Sesquioxyd zum Oxyd der zweiwertigen Stufe reduzieren. Man kann diese Reduktion so auffassen, als würde jede dritte Sauerstoffschicht aus dem Gitter entfernt, so daß dann 2 Metallebenen immer nur durch eine Sauerstoffschicht getrennt sind. Faßt man den Reduktionsvorgang des Sesquioxys derart auf, so muß nachher eine Verschiebung in dem stark unsymmetrisch gewordenen Gitter angenommen werden. Zu der Verschiebung der Schichten in Richtung der c-Achse, um den unterschiedlichen Abstand der Metallebenen auszugleichen, käme noch eine wenn auch geringfügige Verschiebung in der y_1 - y_2 -Ebene. Dabei wird das gesamte A-Sesquioxydgitter in der obigen Darstellung etwas nach hinten gekippt. Die obere Schicht der Metallionen kommt über die Sauerstoffionen der unteren Basisfläche, und die Sauerstoffionen der oberen Basisfläche werden um $\frac{1}{3} \cdot a$ nach hinten verschoben.

Bei den im C-Typ kristallisierenden Sesquioxyden liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Die Ionenradien in der Reihe der Yttererden sind kleiner als die der Ceriterden und unterscheiden sich darum stärker vom Ionenradius des Strontiums. So beträgt der Radius des Erbiumions (nach V. M. Goldschmidt²⁸) 1,04 kX gegenüber 1,27 kX beim Strontium. Ein derartiger Größenunterschied läßt eine gegenseitige Vertretbarkeit dieser Kationen kaum noch erwarten.

Die Elementarzellen ihrer Oxyde unterscheiden sich dagegen weniger. Die halbe Gitterkonstante des $\text{SmO}_{1,5}$ (mit C-Struktur) übertrifft die Gitterkonstante des Strontiumoxyds um 5 %, und infolge der Lanthanidenkontraktion nimmt diese Differenz mit steigender Ordnungszahl kontinuierlich ab. Sie beträgt bei $\text{LuO}_{1,5}$ nur noch 0,7 %.

Ein Vergleich des C-Sesquioxydgitters und des Strontiumoxydgitters, wie sie in Abbildung 1 dargestellt sind, legt eine gegenseitige Löslichkeit nahe. Die Metallgitter sind in beiden Phasen die gleichen. Der Unterschied liegt lediglich im Sauerstoffteilgitter. Der C-Typ enthält doppelt so viel Sauerstoffschichten wie das Strontiumoxydgitter, die jedoch nur zu drei Vierteln besetzt werden.

Denkt man sich in einem Strontiumoxydkristall um die Hälfte mehr Sauerstoff eingebaut, wobei dieser Sauerstoffüberschuß ausschließlich auf Zwischengitterplätzen angeordnet sein soll, so kommt man zu einem dem C-Typ sehr ähnlichen Gitter. Dementsprechend ist eine Löslichkeit z. B. von Erbiumsesquioxyd im Strontiumoxyd durchaus zu erwarten. Der dadurch im Strontiumoxydgitter auftretende Anionenüberschuß wird vollständig oder doch wenigstens zum großen Teil auf Zwischengitterplätzen anzunehmen sein, da die Gitterkonstante des reinen Erbiumoxyds nur 1,8 % größer ist als die doppelte Gitterkonstante des Strontiumoxyds.

3. Das System $\text{SrO-LaO}_{1,5}$

Zur Untersuchung der Löslichkeit von $\text{LaO}_{1,5}$ im SrO-Gitter wurden gut definierte Mischungen der beiden Oxyde bei hohen Temperaturen getempert und anschließend die Phasenverhältnisse mittels Pulveraufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren aufgeklärt.

a) Herstellung der Präparate

Um gut definierte und gleichmäßige Mischungen der Oxyde von Lanthan und Strontium zu erhalten, erschien es zweckmäßig, von eingestellten Salzlösungen dieser Elemente auszugehen. So konnten beliebige Mischungen La/Sr erhalten werden, indem man volumetrisch entsprechend abgemessene Mengen dieser Lösungen zusammengab. Aus diesen Mischlösungen wurden beide Kationen gemeinsam als Oxalate gefällt, wobei fast ideale Mischproben entstanden. Eine gute Durchmischung des Niederschlages war gewährleistet, da durch einen großen Oxalatüberschuß für eine schnelle, vollständige Abscheidung gesorgt wurde, die eine Entmischung durch bevorzugte Abscheidung eines der Partner weitgehend unmöglich machte.

Als Ausgangspräparate dienten kristallisiertes Strontiumnitrat vom chemischen Reinheitsgrad p. a. der Firma E. Merck, Darmstadt, und höchstgereinigtes Lanthanoxyd (nach Analyse 99,9% $\text{LaO}_{1,5}$) von der Th. Goldschmidt A.-G., Essen.

Das Strontiumnitrat (kristallwasserhaltig) wurde nach grober Einwaage in destilliertem Wasser gelöst. Die genaue Gehaltsbestimmung erfolgte, indem ein kleiner Teil von der Gesamtlösung abgenommen und nach dem Ansäuern mit wenig Essigsäure das darin enthaltene Strontium durch Zugabe von Ammoniumoxalatlösung in der Siedehitze ausgefällt wurde. Nach 12 Stunden konnte leicht vom Niederschlag abfiltriert und dieser mit ammoniumoxalathaltigem Wasser mehrmals ausgewaschen werden. Das gefällte Strontiumoxalat ließ sich, bei 100°C zum Monhydrat getrocknet, sehr genau auswiegen²⁹. Diese Methode erschien als die bestgeeignete, nachdem die Bestimmungen als Sulfat³⁰ und Carbonat³¹ keine übereinstimmenden Werte geliefert hatten. Auch die Titration des Strontiums mit Komplexon ist zu ungenau, da ein geeigneter Indikator fehlt. Mit Metallphthalein ist der Umschlag extrem pH-empfindlich³², und für Eriochromschwarz fehlt der geeignete Kationenpartner³³.

Das Lanthanoxyd sollte zur letzten Reinigung nochmals umgefällt werden. Zu diesem Zwecke wurde es in wenigen Millilitern konzentrierter Salzsäure gelöst und der Säureüberschuß anschließend mit destilliertem Wasser auf die Normalität 2 verdünnt. Aus dieser Lösung ließ sich das Lanthan in der Siedehitze als Oxalat fällen, gab man langsam 10%ige Ammoniumoxalatlösung bis zu einem großen Überschuß* zu. Nach 24 Stunden konnte der Niederschlag leicht filtriert werden. Nach reichlichem Auswaschen wurde er zunächst bei niedriger Temperatur getrocknet und dann bei 900°C in einem elektrischen Tiegelofen zum Oxyd verglüht.

Für die Wägung ist es wichtig, diese Temperatur einzuhalten, da bei niedrigerer Glühtemperatur das Oxyd nicht garantiert karbonatfrei wird und bei höheren Temperaturen geringe Gewichtszunahmen beobachtet worden sind, die man nur durch Peroxydbildung erklären kann³⁵.

* Die Fällung erfolgte aus so stark saurer Lösung, um eine bessere Trennung von eventuellen Verunreinigungen zu gewährleisten, während andererseits der Substanzverlust wegen der Löslichkeit von Lanthanoxyalat in Mineralsäuren durch den angewandten Oxalatüberschuß stark herabgedrückt wird³⁴.

Das so gewonnene reine Oxyd wurde in einem geschlossenen Wägegläschen gewogen, in möglichst wenig Salpetersäure 1 : 1 gelöst und dann diese Lösung mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt.

Obwohl der Gehalt der Lösung damit bekannt war, sollte er sicherheitshalber noch einmal analytisch bestimmt werden, besonders da die Wägung des stark Kohlendioxyd und Feuchtigkeit anziehenden Oxydes etwas unsicher schien. Tatsächlich war die Übereinstimmung des analysierten Wertes mit dem aus der Einwaage berechneten Gehalt sehr gut. Die Bestimmung des Lanthans erfolgte nach der Oxalatmethode, bei der das Lanthan aus schwach saurer Lösung durch Zugabe einer 10 %igen Oxalsäurelösung ausgefällt wird³⁶.

Um unn Mischungen der Oxyde von Lanthan und Strontium mit bestimmten Molverhältnissen herzustellen, mußten die nach der vorangehenden Beschreibung hergestellten Lösungen der reinen Salze in entsprechenden Volumenverhältnissen zusammengegeben und kräftig durchgerührt werden. Diese Mischlösungen wurden tropfenweise in siedend heiße 5 %ige Ammoniumoxalatlösungen eingegossen und über Nacht stehengelassen. Trotz der Feinheit der Kristalle ließen sich die Niederschläge dann einwandfrei absaugen und auswaschen. Schließlich kamen die Mischoxalate in Schiffchen aus Sintertonerde (von der Firma DEGUSSA, Frankfurt), um sie bei langsam steigender Temperatur zunächst zu trocknen und dann zu den Oxyden zu verglühen.

Die so erhaltenen Mischoxydpräparate wurden bei 1300 °C 12 Stunden an der Luft gesintert, damit sich das Lösungsgleichgewicht einstellen konnte, und um gleichzeitig Gitterstörungen weitgehend zu beseitigen. Hierzu diente ein Silitstabofen eigener Konstruktion, der Temperaturen über 1400 °C erreichte.

Um die Proben möglichst schnell abzukühlen und damit die für 1300 °C eingestellten Gleichgewichte „einzufrieren“, wurden sie aus dem weißglühenden Ofen direkt in einen mit festem KOH beschickten Exsikkator übergeführt und dieser evakuiert. Letzteres geschah vor allem, um eine Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft zu verhindern.

b) Röntgenographische Untersuchungen

Die Phasenverhältnisse der getemperten und abgeschreckten Präparate sollten röntgenographisch ermittelt werden. So waren von allen Proben Pulveraufnahmen nach dem Verfahren von Debye-Scherrer herzustellen. Die Proben wurden hierzu möglichst rasch in einem Achatmörser zerrieben und in sehr dünnwandige ($\sim 0,01$ mm) Kapillarröhrchen aus Natronglas, sogenannten Markröhrchen³⁷, eingeführt und diese zugeschmolzen. Das monochromatische Röntgenlicht, mit Nickel gefilterte Kupferstrahlung ($\text{CuK}\alpha_1 = 1,537$ kX, $\text{CuK}\alpha_2 = 1,541$ kX), lieferte eine vollautomatische Apparatur der Firma R. Seifert & Co., Hamburg. Die Belichtungszeit betrug meist eine Stunde bei 25 kV Anregungsspannung und 35 mA Heizstrom und einem Kameradurchmesser von 57,3 mm. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach der asymmetrischen Aufnahmemethode von M. Straumanis³⁸. Dabei wurde zum Ausgleich für die Verschiebung der Linien, die durch die Adsorption der Röntgenstrahlen in der durchleuchteten Probe hervor-

gerufen wird, die Hadding'sche Stäbchenkorrektur angewandt: $2\vartheta_{\text{kor}} = 2\vartheta_{\text{gemess.}} - r (1 + \cos 2\vartheta)$, wobei r den Radius des Markröhrchens bedeutet.

Die folgenden Tabellen zeigen in abgekürzter Form die Auswertung der Röntgendiagramme. In Tabelle 3 ist die Ausmessung einer Aufnahme von reinem SrO aufgeführt, während Tabelle 4 die Werte eines SrO-Präparates mit einem Zusatz von 7,8 % LaO_{1,5} enthält. Die Intensitäten der Reflexe sind in vier Abstufungen angegeben: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel und s = schwach.

In- tensität	Beugungswinkel		Durch- stoß- punkt	halbe Filmlänge	180° - 2 ϑ = r.-l.	180° - 2 ϑ korrigiert	$\sum h_i^2$	λ	Gitter- konstante 2 a
	links	rechts							
m	38,4	69,6	54,05	90,45					
st	36,1	72,0							
st	28,4	79,7							
st	23,7	84,5							
m	132,8	156,2	144,50		23,4	23,31	43	1,537	5,1473
s	133,4	155,6							
ss									
ss									
m	136,5	152,5			16,0	15,93	44	1,537	5,1487
m	137,6	151,4							
					13,8	13,74	44	1,541	5,1486

Mittelwert 2 a = 5,149 kX $\pm$ 0,001 kX

Tabelle 3

In- tensität	Beugungswinkel		Durch- stoß- punkt	halbe Filmlänge	180° - 2 ϑ = r.-l.	180° - 2 ϑ korrigiert	$\sum h_i^2$	λ	Gitter- konstante 2 a
	links	rechts							
m	38,8	69,7	54,31	90,44					
st	36,5	72,1							
st	28,9	79,7							
st	24,3	84,5							
m	133,0	156,5	144,75		23,5	23,41	43	1,537	5,1480
s	133,6	155,9							
ss									
ss									
m	136,7	152,8			16,1	16,03	44	1,537	5,1494
m	137,8	151,7							
					13,9	13,84	44	1,541	5,1492

Mittelwert 2 a = 5,149 kX $\pm$ 0,001 kX

Tabelle 4

Die Röntgendiagramme machen deutlich, daß bei 1300 ° C keine Löslichkeit von LaO_{1,5} im SrO vorliegt oder zumindest so gering ist (unter 1—2 %), daß sie röntgenographisch nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Als erstes fällt auf, daß die Gitterkonstante von mit LaO_{1,5} gemischtem und getempertem Strontiumoxyd (innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,001 kX) mit der des reinen SrO übereinstimmt. Beim Einbau von Lanthansesquioxid in Strontiumoxyd wäre jedoch eine Streckung der Gitterkonstanten des Wirtsgitters

zu erwarten trotz des gegenüber den Sr^{2+} -Ionen etwas kleineren Raumbedarfs der La^{3+} -Ionen. Die Aufweitung des Gitters durch die infolge der verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzung der Komponenten auftretenden Fehlstellen müßte stärker sein als die Kontraktion wegen der geringen Differenz der Kationenradien.

Fernerhin waren schon bei sehr geringen Zumischungen von $\text{LaO}_{1,5}$ (ab 3% $\text{LaO}_{1,5}$) die stärksten Linien des A-Typs deutlich zu erkennen, was die Zweiphasigkeit der röntgenographisch untersuchten Proben eindeutig beweist. Allerdings ist diese Methode zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze nicht sehr exakt, da erst Linien einer zweiten Phase auftreten, nachdem diese eine gewisse Konzentration erreicht hat.

4. Das System $\text{SrO}-\text{ErO}_{1,5}$

a) Röntgenographische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Lösungsfähigkeit von Strontiumoxyd für die im C-Typ kristallisierenden Yttererden schien das System $\text{SrO}-\text{ErO}_{1,5}$ geeignet, da Erbium verhältnismäßig leicht rein von Nachbarelementen zu erhalten ist und keine anomalen Wertigkeiten aufweist. Als Ausgangspräparat stand hochreines Erbiumoxyd von der Th. Goldschmidt A.-G., Essen, zur Verfügung.

Die Darstellung der Oxydmischungen erfolgte laut der im vorangehenden Kapitel ausführlich geschilderten Vorschrift (Seite 17—18). Die Präparate wurden dann 12 Stunden bei 1300—1400 °C getempert und entsprechend der Beschreibung auf den Seiten 18—19 röntgenographisch untersucht.

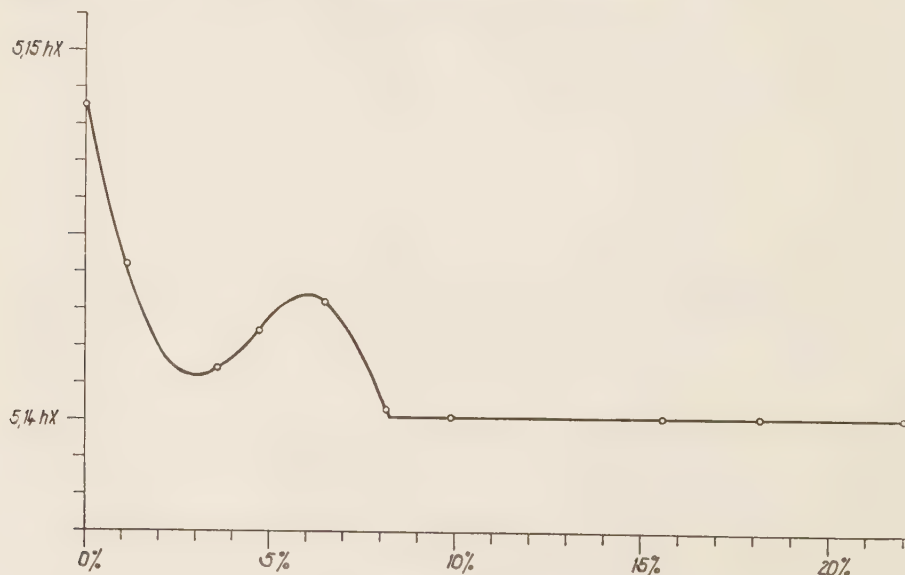


Abbildung 5.

Die stärksten Linien einer zweiten Phase konnten bei den getemperten Proben erst bei einem Gehalt von mindestens 10 Molprozent Erbium erkannt werden, was darauf schließen läßt, daß sich annähernd 8 Molprozent Sesquioxyd im SrO lösen (siehe Diskussion Seite 20).

Exakter ist die Löslichkeitsgrenze durch die Änderung der Gitterkonstanten zu bestimmen. Dies ersieht man aus der Abbildung 5, in der die Gitterkonstanten der getemperten Mischoxyde gegen deren Erbiumgehalt aufgetragen sind.

Bis zu 8 % ändert sich die Gitterkonstante, um dann beim Überschreiten dieser Konzentration konstant zu bleiben, d. h. bei höheren Gehalten an Erbium ändert sich die SrO-Phase nicht mehr. Es werden bis zu 8 Molprozent Erbiumoxyd in das SrO-Gitter eingebaut. Ein eventueller Überschuß an Erbiumoxyd bildet eine unabhängige Phase, die, wie schon erwähnt, in ihren stärksten Reflexen röntgenographisch sichtbar wird.

Auffallend ist, daß die Änderung der Gitterkonstanten auch nicht annähernd linear verläuft, wie es das Vegard'sche Gesetz vorschreibt³⁹. Dessen Funktion als Grenzzgesetz wurde jedoch längst erkannt⁴⁰, und so läßt sich die S-förmige Kurve durch drei Tangenten annähern, eine bei der Konzentration Null, eine im Wendepunkt und eine bei der Sättigungskonzentration. Die Bedeutung dieser drei Vegard'schen Geraden wird im Kapitel „Gitterenergetische Überlegungen“ (Seite 58) aufgezeigt.

b) Dichtebestimmungen

Der Einbau von dreiwertigen Erbiumionen in das Oxydgitter des zweiwertigen Strontiums ist nur möglich durch gleichzeitige Fehlstellenbildung, wobei diese Fehlstellen sowohl Kationenlücken wie auch Anionen im Zwischengitterraum sein können.

Um die Art der Gitterfehler aufzuklären, wurden Dichtebestimmungen von Mischkristallpulvern mit 6,5 % Erbiumoxyd ausgeführt. Diese Konzentration schien geeignet, um bei relativ hoher Er-Konzentration mit Sicherheit einphasige Proben zu untersuchen. Die Löslichkeitsgrenze ist hier noch nicht erreicht, und so kann man, da lange Temperzeiten eingehalten wurden, die Einphasigkeit der untersuchten Proben als gesichert betrachten.

Die Dichtebestimmungen erfolgten mit einem Pyknometer auf Abstrich und Dekalin als Sperrflüssigkeit⁴¹. Zur Vermeidung von Luftblasen war es wichtig, das mit Substanz und Sperrflüssigkeit beschickte Pyknometer vor dem endgültigen Auffüllen zwei Stunden unter Vakuum zu setzen. Fernerhin mußte darauf geachtet werden, daß die äußerste Glasoberfläche des Pyknometers mit Wasser gesättigt war; denn die Sättigung ist nach A. Thiel⁴² leichter konstant zu halten als die vollkommene Trockenheit. Dazu wurde das Pyknometer in Wasser eingetaucht, mit einem Lappen abgewischt und für eine Stunde bei 100 %iger Luftfeuchtigkeit in einen auf 25 °C einregulierten Thermostaten gestellt. Anschließend wurde aufgefüllt, abgestrichen und mit einer Halbmikrowaage gewogen. Die Dichte des benutzten Dekalins bei 25 °C konnte im selben Pyknometer durch Vergleich mit luftfrei

gekochtem destilliertem Wasser bestimmt werden unter Berücksichtigung der von 1 g/cm³ abweichenden Dichte des Wassers bei 25 ° C.

Hier sind die für die Dichte des Mischkristalls Sr_{0,935} Er_{0,065} O_{1,0325} gefundenen Werte: 5,097; 5,088; 5,1045; 5,099; 5,098 g/cm³. Als vernünftiger Mittelwert ergibt sich 5,10 g/cm³, vernachlässigt man den herausfallenden Wert 5,088 g/cm³. Demgegenüber errechnet sich aus den röntgenographischen Daten für den Grenztyp des Mischkristalls mit nur Kationenlücken die Dichte 5,125 g/cm³, während man bei Annahme von nur Zwischengitteranionen die Dichte 5,34 g/cm³ erhält. Auf den ersten Blick scheint die gemessene Dichte für einen Mischkristall, der lediglich Kationenlücken enthält, zu sprechen. Man muß jedoch bedenken, daß die an Pulvern bestimmten Dichten immer niedriger ausfallen als die röntgenographisch berechneten. Um festzustellen, wie groß im vorliegenden Falle diese Differenz sei, wurde unter vollkommen gleichen Bedingungen wie beim Mischkristall die pyknometrische Dichte von reinem SrO bestimmt und mit der Dichte verglichen, die sich aus der Gitterkonstante (an den gleichen Präparaten gemessen) errechnete. Die gefundene Differenz, 4,90—5,05 g/cm³ = —0,15 g/cm³, zu der pyknometrisch bestimmten Dichte des Mischkristalls Sr_{0,935} Er_{0,065} O_{1,0325} addiert, ergibt die extrapolierte Dichte von 5,25 g/cm³. Dieser Wert liegt zwischen den beiden berechneten Dichten für die hypothetischen Grenzfälle mit entweder nur Anionen auf Zwischengitterplätzen oder nur Kationenlücken als Fehlstellen. Daher ist anzunehmen, daß beide Fehlordnungsarten im Mischkristall SrO—ErO_{1,5} nebeneinander bestehen.

Setzt man den Anteil der Zwischengitteranionen gleich x und den Anteil der Kationenlücken entsprechend gleich (100 %—x), so erhält man die Beziehung:

$$\begin{aligned}
 x \cdot \frac{1}{5,34} + (100\% - x) \cdot \frac{1}{5,125} &= \frac{100\%}{5,25} \\
 x \cdot \left(\frac{1}{5,34} - \frac{1}{5,125} \right) &= 100\% \cdot \left(\frac{1}{5,25} - \frac{1}{5,125} \right) \\
 x &= 100\% \cdot \frac{0,1905 - 0,1951}{0,1872 - 0,1951} = \underline{\underline{60\%}}
 \end{aligned}$$

Um die durch Extrapolation bestimmte Dichte von 5,25 g/cm³ aufzuweisen, müßte der Mischkristall 60 % des mit den Er-Ionen eingebauten Anionenüberschusses im Zwischengitterraum unterbringen, während 40 % durch Kationenlücken ausgeglichen würden.

Die Extrapolation der pyknometrisch gemessenen Dichte auf eine röntgenographisch berechnete Dichte mag etwas gewagt erscheinen, da nicht nachgewiesen werden kann, daß die Differenz zwischen pyknometrischer und röntgenographischer Dichte bei reinem SrO die gleiche ist wie bei solchem, das ErO_{1,5} gelöst hat, auch wenn beide die gleiche Vorbehandlung erfahren haben. Dennoch gibt die extrapolierte Dichte einen Anhaltspunkt und ist für den Vergleich mit den röntgenographisch berechneten Dichten geeigneter als der unkorrigierte pyknometrisch bestimmte Wert.

c) Gitterkonstanten-Vergleich

Um das oben geschilderte etwas unsichere Resultat zu überprüfen, wurde nach einer anderen Methode zur Bestimmung der Fehlstellenkonzentrationen gesucht. Diese Methode scheint gegeben im Vergleich der gemessenen Gitterkonstanten mit den jeweils für einen hypothetischen Mischkristall mit nur einer Fehlorderungsart berechneten Gitterkonstanten.

Allerdings tritt eine prinzipielle Schwierigkeit auf, will man die Gitterkonstantenänderung beim Einbau eines heterotypen Kristalls berechnen. Das Wirtsgitter wird hier nicht nur durch die abweichende Größe der substituierenden Ionen, sondern außerdem durch die abweichende Ladung dieser Ionen verzerrt. Daher war es zweckmäßig, zwei Ansätze aufzustellen, die es erlauben, die Gitterkonstanten durch obere und untere Grenzwerte einzukreisen.

Nach dem ersten Ansatz erfolgt die Berechnung der Gitterkonstanten des Mischkristalls, indem die Ionen als starre Kugeln angenommen werden und die Verzerrung des Wirtsgitters durch die verschiedene Ladung der Er- und Sr-Ionen sowie durch die Ladung der Kationenlücken und Zwischengitteranionen unberücksichtigt bleibt.

Der zweite Ansatz benutzt ein von W. Jost und G. Nehlep⁴³ vorgeschlagenes Verfahren, das sowohl die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen wie auch die Born'sche Abstoßungsenergie berücksichtigt. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann die Verrückung der unmittelbaren Nachbarn der Er-Ionen sowie der Kationenlücken und Zwischengitteranionen bestimmt werden. Die Einwirkung des elektrischen Feldes dieser Fehlstellen auf die weitere Umgebung und die damit verbundene Aufweitung oder Zusammenziehung des Kristalls wird auch hier vernachlässigt. Dies ist insofern gerechtfertigt, als jeweils die Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen die Abstoßung der gleich geladenen Ionen kompensiert.

Beide Ansätze sind Näherungen. Nach dem ersten wird die Verzerrung des Kristalls durch die Ladungen der eingebauten Fehlstellen vollkommen vernachlässigt. Beim zweiten dagegen ist diese Verzerrung überbetont, da hier gewissermaßen nur das erste Glied einer unendlichen alternierenden Reihe berücksichtigt wird. Die bei dem untersuchten Mischkristall für die beiden Grenztypen tatsächlich zu erwartenden Gitterkonstanten müssen zwischen den Werten liegen, die nach den beiden vorgeschlagenen Näherungsverfahren bestimmt werden.

Für die Durchrechnung des ersten Ansatzes ist es nötig, die Ionenradien einigen Korrekturen zu unterwerfen. Um die unterschiedliche Koordination der Ionen zu berücksichtigen, seien die Pauling'schen Korrekturfaktoren⁴⁴ verwandt*. Fernerhin sind die von V. M. Goldschmidt aus den verschiedensten Ionenabständen als Durchschnittswerte bestimmten Radien²⁸ gewissermaßen für den vorliegenden Fall zu spezialisieren durch Korrektur mit den im SrO- und ErO_{1,5}-Gitter gemessenen Abständen.

* Der ebenfalls von L. Pauling⁴⁵ als Funktion der Radienverhältnisse berechnete Korrekturfaktor konnte vernachlässigt werden, da er im vorliegenden Falle nur weniger als 0,1% von der Einheit differiert.

Halbe Gitterkonstante von $\text{SrO}^* = a$	= (+) 2,575 kX
Summe der Ionenradien von O^{2-} u. Sr^{2+}	= (—) 2,59 kX
1,32 kX + 1,27 kX	= — 0,015 kX
Korrektur des Abstandes Sr-O	
Er-O-Abstand im $\text{ErO}_{1,5}^{**}$	= (+) 2,25 kX
Summe der Ionenradien von O^{2-} u. Er^{3+}	= (—) 2,29 kX
1,32 · (0,946) kX + 1,04 kX	= — 0,04 kX
Korrektur des Abstandes Er-O	

Im Erbiumoxydgitter liegt wegen der Größe der Erbiumionen noch kein Anionen-Anionen-Kontakt vor, während dies bei dem im gleichen Gittertyp kristallisierenden Bixbyit $[(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{O}_{1,5}]$ der Fall ist. So wird der O-O-Abstand im Bixbyit-Gitter als Korrektur benutzt:

O-O-Abstand im Bixbyit ^{**}	= (+) 2,51 kX
2 · 1,32 kX	= (—) 2,64 kX
Korrektur des Abstandes O-O	= — 0,13 kX

Zunächst sei entsprechend dem ersten Ansatz die Gitterkonstante des Mischkristalls unter der Annahme bestimmt, der Kationenüberschuß würde **nur** durch **Kationenlücken** ausgeglichen. Hierbei ergibt sich eine Gitterkontraktion wegen des kleineren Raumbedarfs der die Sr-Ionen substituierenden Er-Ionen:

Summe der Ionenradien von O^{2-} u. Er^{3+}	
1,32 kX + 1,04 kX	= (+) 2,36 kX
Korrektur des Abstandes Er-O	= (—) 0,04 kX
Halbe Gitterkonstante von $\text{SrO} = a$	= (—) 2,575 kX
	= — 0,255 kX
$\frac{-0,255 \text{ kX}}{+ 2,575 \text{ kX}} 100 \%$	= — 9,9 %

Bei der Durchrechnung des ersten Ansatzes kann die Aufweitung des Gitters durch die Kationenlücken vernachlässigt werden^{***}. So errechnet sich für den Einbau von 6,5 % Er folgende Gitterkonstantenänderung:

$$0,065 \cdot (-9,9 \%) = \underline{\underline{-0,64 \%}}$$

Diese Kontraktion beim Grenztyp des Mischkristalls mit nur Kationenlücken fällt nach dem zweiten Ansatz etwas niedriger aus. Die Berechnung der Verrückungen der einem Er-Ion benachbarten Ionen sowie die Berechnung der entsprechenden Verrückungen um eine Kationenlücke erfolgten nach dem auf Seite 40—41 beschriebenen Verfahren. Hierbei wurde angenommen, daß jede

* Eigene Messung nach der asymmetrischen Methode.

** Strukturbericht der Z. Kryst. ⁴⁸.

*** Es mag logischer erscheinen, bei den Kationenlücken mit einer Kontraktion bis zum Anionen-Anionen-Kontakt zu rechnen. Da aber mit Sicherheit eine Aufweitung des Gitters durch die Ionenlücken zu erwarten ist, ist es sinnvoller, bei diesem Näherungsverfahren eine solche konstruierte Kontraktion nicht zu berücksichtigen.

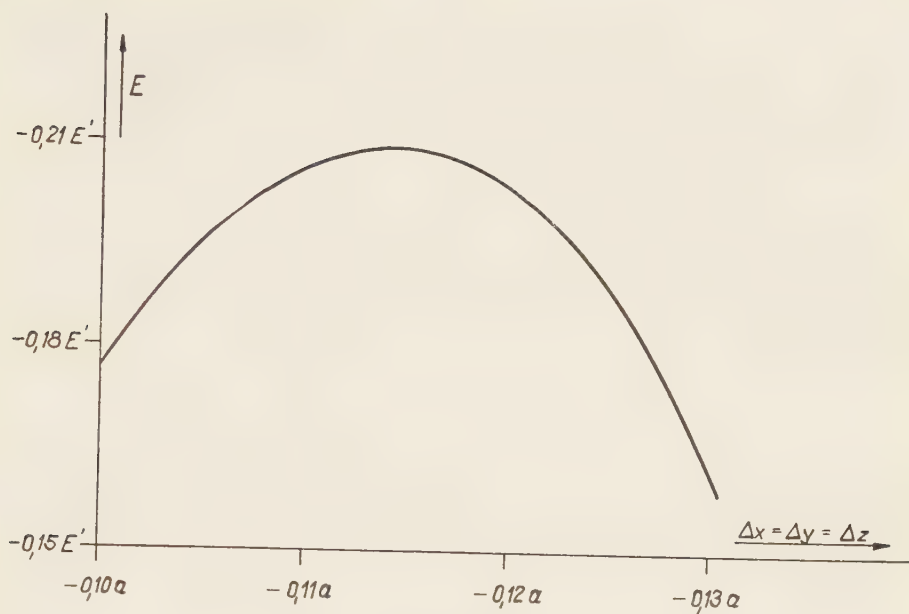


Abbildung 6.

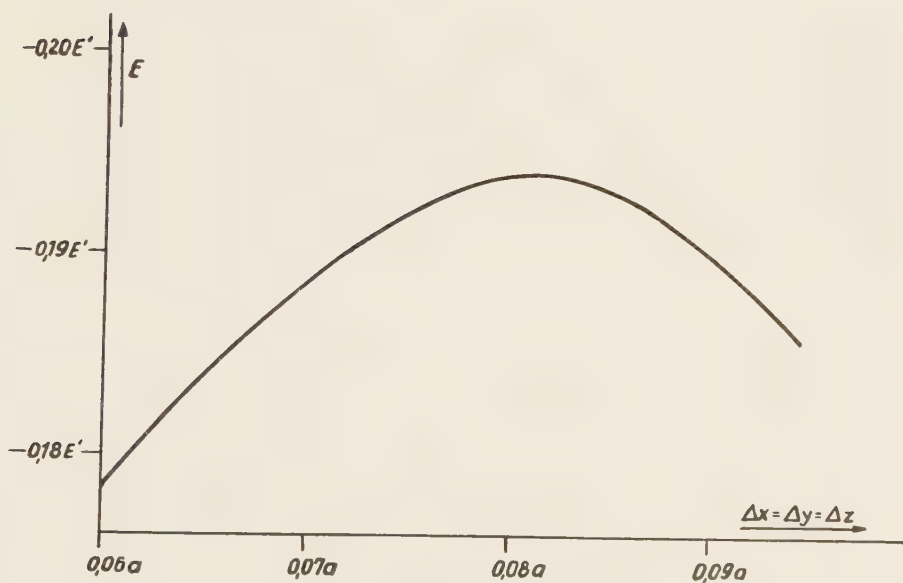


Abbildung 7.

Kationenlücke ein Erbiumion gebunden hält, während jeweils die Hälfte der Er-Ionen von Assoziation frei ist. Dies entspricht nach den Ausführungen im Kapitel „Gitterenergetische Überlegungen“ weitgehend den Verhältnissen, die im untersuchten Mischkristall vorliegen. Die Kurven in den Abbildungen 6 und 7 zeigen die Resultate der durchgeführten Rechnungen. Durch das Energieminimum ist die jeweilige Verrückung gegeben.

Um ein Erbium-Ion erfolgt eine Verrückung von $-0,114a^*$ (Abbildung 6), während um eine Kationenlücke dieselbe $+0,081a$ beträgt (Abbildung 7). Die Er-Ionen bewirken eine Kontraktion und die Kationenlücken eine Dilatation der Gitterkonstanten des SrO -Gitters. Im Mischkristall mit 6,5 % Er summieren sich diese Änderungen zu einer Gitterkontraktion von $-0,48\%$:

$$\begin{array}{rcl} 6,5\% \cdot (-0,114) & = & -0,74\% \\ \frac{1}{2}^{**} \cdot 6,5\% (+0,081) & = & +0,26\% \\ \hline & & -0,48\% \end{array}$$

Das arithmetische Mittel der nach beiden Ansätzen errechneten Grenzwerte ergibt den wahrscheinlichsten Näherungswert für die Gitterkonstantenänderung, die bei der Mischkristallbildung mit nur Kationenlücken zu erwarten ist. Die Unsicherheit dieses Wertes kann allerhöchstens $\pm 0,1\%$ betragen.

$$\frac{-0,64\% - 0,48\%}{2} = -0,56\%$$

Um die Verzerrung des SrO -Gitters beim Einbau von $ErO_{1,5}$ unter Annahme des ausschließlichen Einbaues des Anionenüberschusses im Zwischengitterraum zu bestimmen, sei ein aus vier Anionen und vier Kationen bestehender Würfel betrachtet, der durch ein zusätzliches O-Ion in seiner Mitte aufgeweitet wird. Aus energetischen Gründen, die im anschließenden Kapitel „Gitterenergetische Überlegungen“ dargelegt werden, ist zu erwarten, daß ein Anion im Zwischengitter sich jeweils in unmittelbarer Nachbarschaft von zwei Erbiumionen befindet, d. h. je zwei von den vier Kationen des aufgeweiteten Würfels sind Erbiumionen. Die Aufweitung desselben muß daher an seinen acht Ecken in drei Abstufungen auftreten, weil drei verschiedene Ionenradiensummen einspielen.

Nach dem ersten Ansatz erhält man:

$$\begin{array}{ll} \text{Summe der Ionenradien von } O^{2-} \text{ und } Sr^{2+} & \\ 1,32 \cdot (0,946) \text{ kX} + 1,27 \text{ kX} & = (+) 2,52 \text{ kX} \\ \text{Korrektur des Sr-O-Abstandes} & = (-) 0,015 \text{ kX} \\ \text{Abstand im unverzerrten Sr-O-Gitter} & \\ \frac{\sqrt[3]{3}}{4} 5,15 \text{ kX} & = (-) 2,23 \text{ kX} \\ \text{Aufweitung des Würfels } Sr_2Er_2O_5 & = + 0,275 \text{ kX Sr-O} \end{array}$$

* Die Vorzeichen geben die Richtung der Verrückung an. Bei positiven Vorzeichen weichen die Nachbarionen dem Störzentrum aus, und bei negativen Vorzeichen nähern sie sich der Störung.

** Der Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt, daß auf eine Kationenlücke zwei Er-Ionen kommen.

$$\begin{array}{ll}
\text{Summe der Ionenradien von O}^{2-} \text{ und Er}^{3+} & \\
1,32 \cdot (0,946) \text{ kX} + 1,04 \text{ kX} & = (+) 2,29 \text{ kX} \\
\text{Korrektur des Er-O-Abstandes} & = (-) 0,04 \text{ kX} \\
\text{Abstand im unverzerrten SrO-Gitter} & \\
\frac{\sqrt[3]{3}}{4} 5,15 \text{ kX} & = \underline{(-) 2,23 \text{ kX}} \\
\text{Aufweitung des Würfels Sr}_2\text{Er}_2\text{O}_5 & = \underline{\underline{+ 0,02 \text{ kX Er-O}}}
\end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
\text{Doppelter Ionenradius von O}^{2-} \quad 2 \cdot 1,32 \text{ kX} & = (+) 2,64 \text{ kX} \\
\text{Korrektur des O-O-Abstandes} & = (-) 0,13 \text{ kX} \\
\text{Abstand im unverzerrten SrO-Gitter} & \\
\frac{\sqrt[3]{3}}{4} 5,15 \text{ kX} & = \underline{(-) 2,23 \text{ kX}} \\
\text{Aufweitung des Würfels Sr}_2\text{Er}_2\text{O}_5 & = \underline{\underline{+ 0,28 \text{ kX O-O}}}
\end{array}$$

Da die Aufweitung des Würfels durch das in der Mitte eingebaute O-Ion längs der Raumdiagonalen erfolgt, müssen die oben berechneten Dehnungen durch $\sqrt[3]{3}$ geteilt werden. Wird dann noch durch die halbe Gitterkonstante dividiert und mit 100 % multipliziert, so erhält man die prozentuale Streckung der Würfelkante:

$$\begin{array}{l}
\frac{+ 0,275 \text{ kX}}{\sqrt[3]{3}} \cdot \frac{100 \%}{2,575 \text{ kX}} = \underline{\underline{+ 6,2 \% \text{ Sr-O}}} \\
\frac{+ 0,02 \text{ kX}}{\sqrt[3]{3}} \cdot \frac{100 \%}{2,575 \text{ kX}} = \underline{\underline{+ 0,4 \% \text{ Er-O}}} \\
\frac{+ 0,28 \text{ kX}}{\sqrt[3]{3}} \cdot \frac{100 \%}{2,575 \text{ kX}} = \underline{\underline{+ 6,3 \% \text{ O-O}}}
\end{array}$$

Die Aufweitung des betrachteten Würfels durch das Zwischengitterion ist an den mit Sauerstoffionen besetzten Ecken etwas stärker als an den mit Strontiumionen besetzten, während bei den Erbiumecken die Dehnung fast vernachlässigbar wird. Hierzu kommt noch, daß der Abstand der Erbiumionen von den benachbarten Sauerstoffionen außerhalb des Würfels um 9,9 % größer ist als die Summe der Ionenradien (siehe Seite 24), wodurch hier die Dilatation in eine Kontraktion umschlägt.

Um eine durchschnittliche Aufweitung des Würfels zu errechnen, kann man von folgender Überlegung ausgehen. Der kleine Würfel steht in unmittelbarer Berührung mit 24 Nachbarionen, die die Vergrößerung dieser Zelle auf das übrige Gitter übertragen, wobei auf jede der acht Ecken drei Ionen kommen. So kann die durch den zu knappen O-O-Abstand hervorgerufene Dehnung von +6,3 % richtig eingestuft werden, indem man sie mit der dreifachen Zahl der Sauerstoffecken multipliziert und durch 24 dividiert: $\frac{12}{24}$. Bei den Sr- und Er-Ecken beträgt der entsprechende Faktor $\frac{6}{24}$. Die Summe der so eingestuften Streckungen ergibt die durchschnittliche Aufweitung:

$$\begin{aligned}
\frac{6}{24} \cdot (+ 6,2 \%) &= + 1,55 \% \text{ Sr-O} \\
\frac{6}{24} \cdot (+ 0,4 \% - 9,9 \%) &= - 2,4 \% \text{ Er-O} \\
\frac{12}{24} \cdot (+ 6,3 \%) &= + 3,15 \% \text{ O-O} \\
\text{Aufweitung des Würfels} &= \underline{\underline{+ 2,3 \%}}
\end{aligned}$$

Wird der Sauerstoffüberschuß ausschließlich im Zwischengitterraum untergebracht, so ergibt sich nach dem ersten Ansatz bei Einbau von 6,5 % Sesquioxid folgende Gitteraufweitung:

$$\frac{4}{2} \cdot 0,065 \cdot (+ 2,3 \%) = \underline{\underline{+ 0,30 \%}}$$

Beim zweiten Ansatz läßt sich die entsprechende Dilatation mit Hilfe der im Kapitel „Gitterenergetische Überlegungen“ durchgeführten Rechnungen (siehe Seite 42—44) bestimmen. Nach diesen beträgt die Aufweitung des betrachteten Würfels an den O-Ecken 6,3 % der Würfelkanten, an den Sr-Ecken 2 % und an den Er-Ecken — 5,5 %. Die durchschnittliche Aufweitung wird wie bei der Durchrechnung des ersten Ansatzes bestimmt.

$$\begin{aligned}
\frac{6}{24} \cdot (+ 2,0 \%) &= + 0,5 \% \text{ Sr-O} \\
\frac{6}{24} \cdot (- 5,5 \% - 9,9 \%) &= - 3,85 \% \text{ Er-O} \\
\frac{12}{24} \cdot (+ 6,3 \%) &= + 3,15 \% \text{ O-O} \\
\text{Aufweitung des Würfels} &= \underline{\underline{- 0,2 \%}}
\end{aligned}$$

Der zweite Ansatz ergibt für den Mischkristall mit 6,5 % Erbiumoxyd eine geringfügige Gitterkontraktion:

$$\frac{4}{2} \cdot 0,065 \cdot (- 0,2 \%) = \underline{\underline{- 0,03 \%}}$$

Durch Bildung des arithmetischen Mittels der nach dem ersten und zweiten Ansatz bestimmten Gitterkonstantenänderung erhält man:

$$\frac{+ 0,30 \% - 0,03 \%}{2} = \underline{\underline{+ 0,14 \%}}$$

Wird der Sauerstoffüberschuß ausschließlich im Zwischengitter eingebaut, so ändert sich bei Einbau von 6,5 % Er die Gitterkonstante des Strontiumoxyds um + 0,14 %.

Die gemessene Kontraktion der Gitterkonstante liegt zwischen den berechneten Werten für die hypothetischen Mischkristalle mit nur Kationenlücken (— 0,56 %) bzw. mit nur Anionen im Zwischengitter (+ 0,14 %). Die Röntgenaufnahmen ergeben:

$$\frac{5,1435 \text{ kX} - 5,149 \text{ kX}}{5,149 \text{ kX}} \cdot 100 \% = \underline{\underline{- 0,11 \%}}$$

* Der Faktor 4/2 tritt auf, weil einerseits die Zelle $\text{Sr}_2\text{Er}_2\text{O}_7$ vier Kationenpunktlagen des SrO-Gitters beansprucht, während andererseits zwei Er-Ionen eingebaut werden müssen, um ein überschüssiges Sauerstoffion in das Gitter einzuführen.

Um die gemessenen Gitterkonstanten zu erklären, muß man annehmen, daß der Mischkristall sowohl Kationenlücken als auch Anionen auf Zwischengitterplätzen aufweist. Setzt man x gleich dem Anteil der Zwischengitteranionen, in %, und entsprechend den Anteil der Kationenlücken gleich $(100\% - x)$, so läßt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$\begin{aligned} x \cdot (+0,14 + 0,11) &= (100\% - x) \cdot (-0,11 + 0,56) \\ 0,25 x &= 45\% - 0,45 \cdot x \\ x &= \frac{45\%}{0,70} = \underline{\underline{64\%}} \end{aligned}$$

Das SrO-Gitter mit 6,5 % gelöstem $\text{ErO}_{1,5}$ enthält hiernach 64 % des Sauerstoffüberschusses im Zwischengitterraum, während die restlichen 36 % durch Kationenlücken ausgeglichen werden.

Dieses aus dem Vergleich von berechneten und gemessenen Gitterkonstanten abgeleitete Resultat stimmt ausgezeichnet überein mit dem Ergebnis des vorangehenden Dichtevergleiches (Seite 22—24), bei dem das Verhältnis 60:40 gefunden wurde. Man kann somit als gesichert annehmen, daß in dem vorliegenden Mischkristall Anionen auf Zwischengitterplätzen und Kationenlücken einander zahlenmäßig die Waage halten.

Dies ist von besonderem Interesse, weil bisher in der Literatur nur heterotype Mischphasen mit ausschließlich einer Fehlstellenart angegeben worden sind*. Dabei werden „Anomale Mischkristalle“ mit Ionenlöchern ungleich häufiger genannt als solche mit Zwischengitterionen. Letztere wurden bisher lediglich bei stark lückenhaften Wirtsgittern, wie dem Fluoritgitter, nachgewiesen.

Diese Struktur läßt sich als ein Cäsiumchloridgitter mit verdoppelter Gitterkonstante auffassen, bei dem jede zweite hexagonale Metallschicht ausfällt²⁷. Diese in Schichten angeordneten Lücken können nun durch die überschüssigen Kationen und Anionen der heterotypen Mischphase aufgefüllt werden. Beispiel für ein Flußspatgitter mit Kationen im Zwischengitterraum ist die Mischphase $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ ⁴⁷. Anionen im Zwischengitter treten dagegen bei den von E. Zintl und Mitarbeitern¹⁸ untersuchten Mischphasen $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ ⁴⁹ und $\beta\text{-PbF}_2\text{—}\alpha\text{-BiF}_3$ auf⁵⁰.

Wegen der verhältnismäßig seltenen Beobachtung von Zwischengitterionen bei heterotypen Mischphasen und deren ausschließlichem Auftreten bei lückenhaften Wirtsgittern war es naheliegend, eine energetische Betrachtung durchzuführen, wieso im vorliegenden Mischkristall Zwischengitterionen thermodynamisch stabil sind.

5. Gitterenergetische Überlegungen

a) Diskussion der vorliegenden Literatur

Auf Grund der Tatsache, daß reine Ionenkristalle, wie die Alkalihalogenide, bei höheren Temperaturen elektrolytische Leiter sind und ihre Leitfähigkeit dem Ohm'schen Gesetz entspricht, schloß J. Frenkel⁵¹, daß diese Kristalle Unregel-

* Zumindest ist dem Verfasser trotz umfangreichen Literaturstudiums keine Veröffentlichung bekannt, in der eine heterotype Mischphase mit vergleichbaren Konzentrationen von Ionenlücken und Zwischengitterionen erwähnt wird.

mäßigkeiten oder Fehlstellen enthalten, und zwar seien zwei Arten von Fehl-
ordnungen möglich, Ionen auf Zwischengitterplätzen und unbesetzte normale
Gitterpunkte, sogenannte Ionenlücken. (Wegen der elektrischen Neutralität des
Kristallganzen nahm J. Frenkel eine gleiche Anzahl von Lücken und Zwischen-
gitterionen an.)

C. Wagner⁵², W. Schottky⁵³ und W. Jost⁵⁴ erweiterten diese Gedanken von
Frenkel in verschiedenen Arbeiten, die sämtlich davon ausgehen, daß die Fehl-
ordnungen bei genügend hohen Temperaturen mit dem Kristall und unter-
einander reversible Gleichgewichte bilden. Die Fehlstellen sind thermodynamisch
stabil, weil durch ihr Bestehen die Entropie des Kristalles zunimmt in dem glei-
chen Maße, wie die Ordnung des Gitters gestört wird.

So konnte W. Schottky⁵⁵ durch thermodynamische Überlegungen nachweisen,
daß in dichtgepackten Gittern z. B. vom Steinsalztyp (und damit auch im hier
interessierenden SrO-Kristall) die Konzentration der Zwischengitterionen im
thermischen Gleichgewicht verschwindend klein sein muß gegenüber der Kon-
zentration der Ionenlücken. Denn wegen der umgekehrt mit der rund neunten
Potenz des Ionenabstandes wachsenden Abstoßungsenergie ist hier der Energie-
zustand eines Zwischengitterions wesentlich höher als der Energiezustand eines
Ionenloches.

Für Gitter vom Steinsalztyp führten W. Jost und G. Nehlep⁴³ eine etwas genauere
energetische Rechnung durch, bei der auch die Verrückung der Ionen in der
unmittelbaren Nachbarschaft der Fehlstellen berücksichtigt wird. Diese
Rechnung zeigt ebenfalls, daß im thermischen Gleichgewicht die Konzentra-
tionen sowohl der Anionen- wie auch der Kationenlücken bei weitem größer
sind als die der Zwischengitterionen. Somit müßte im Strontiumoxyd die Fehl-
ordnung weitgehend aus Kationen- und Anionenlücken bestehen.

Nun ist die Frage zu klären, ob die Voraussetzungen dieser Rechnungen bestehen
bleiben, wenn in das Strontiumoxydgitter durch Mischkristallbildung dreiwertige
Kationen und ein Anionenüberschuß eingeführt werden.

Lücken im Anionenteilgitter sowie Kationen auf Zwischengitterplätzen sind
in einem solchen Mischkristall von vornherein auszuschließen, wenn der durch
Zusatz eingeführte Anionenüberschuß die Fehlstellenkonzentration im reinen
Wirtsgitter bei weitem übertrifft, was bei den untersuchten Mischkristallproben
immer der Fall war.

Den Überlegungen von Schottky und Jost liegt die Annahme zugrunde, die
Fehlstellen seien im Kristall soweit voneinander entfernt, daß ihre Wechsel-
wirkung zu vernachlässigen wäre. Nimmt man die Gültigkeit dieser Annahme
auch für Mischkristalle an, wie das E. Koch und C. Wagner⁵⁶ tun, so müßte im
Mischkristall SrO-ErO_{1,5} der Anionenüberschuß nur durch Kationenlücken ausge-
glichen werden.

Inzwischen konnten jedoch W. Jost und S. Mennenöh⁵⁷ in Übereinstimmung
mit Messungen von H. Reinhold und R. Schulz⁵⁸ zeigen, daß bei der Misch-
kristallbildung durchaus eine Änderung der Fehlordnungsenergien zu erwarten
ist. Ferner fanden C. Wagner und H. E. Zimens⁵⁹, die an AgCl als Lösungsmittel

die Löslichkeitsbeeinflussung bei der Bildung heterotyper Mischphasen untersuchten, hierbei Abweichungen vom „idealen Massenwirkungsgesetz“, die sie nur durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Fehlordnungszentren deuten konnten.

Somit sind die oben dargelegten Überlegungen von Schottky und Jost nicht ohne weiteres auf den Mischkristall $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ zu übertragen. Vielmehr ist anzunehmen, daß hier eine gegenseitige Assoziation oder Komplexbildung der entgegengesetzt geladenen Fehlstellen eintritt (F. Seitz⁶⁰). Und durch diese Komplexbildung ändern sich die Energieverhältnisse. Besonders wird die Assoziation von entscheidendem Einfluß auf die Bildungsenergien der Kationenlücken und Zwischengitteranionen sein.

W. Schottky führte die für die relative Stabilität dieser Fehlordnungen charakteristische Größe Δ in die Literatur ein. Hierbei bezeichnet Δ die Energie, die aufzuwenden ist, um eine Kationenlücke mit einem Anion auf einem normalen Gitterplatz reagieren zu lassen, wobei das Anion auf einen Zwischengitterplatz wandert und die Kationenlücke verschwindet, während gleichzeitig der Kristall um zwei Gitterplätze kleiner wird:

$$\Delta = E_{\square} + E_{\text{O}} - E_{\text{C}}. \quad (\text{I})$$

$E_{\square}$ ist der Energiebetrag, den man aufbringen muß, um eine Lücke im Teilgitter zu stopfen, während E_{O} der Energie entspricht, die benötigt wird, um ein Ion auf einen Zwischengitterplatz zu bringen. E_{C} bezeichnet die Gitterenergie eines Ionenpaares.

Ist Δ positiv, so sind in dem betrachteten Gitter Ionenlücken gegenüber Zwischengitterionen energetisch bevorzugt. Ist Δ negativ, so sind umgekehrt Zwischengitterionen begünstigt.

In den folgenden Abschnitten soll die Größe von Δ für den Mischkristall $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ bestimmt werden. Zunächst erfolgt diese Bestimmung unter der vereinfachenden Annahme, die Assoziation sei zu vernachlässigen. Im zweiten Abschnitt wird Δ für den hypothetischen Fall der vollständigen Assoziation berechnet. Und der dritte Teil zeigt, in welchem Maße im Mischkristall $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ Assoziation anzunehmen ist und welche Größe Δ dementsprechend annimmt.

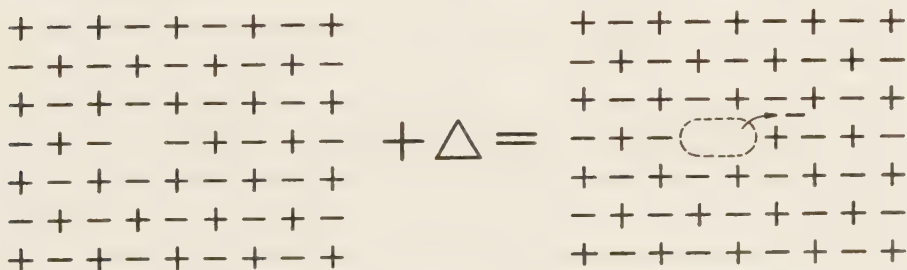


Abbildung 8.

b) Rechnung nach Schottky und Jost

Wird die Assoziation nicht berücksichtigt, so kann man bei der Bestimmung von Δ im wesentlichen den Gedankengängen von Schottky und Jost folgen. Nach diesen besteht die Energie eines Ions im Strontiumoxydgitter in der Hauptsache aus der Coulomb'schen Energie, der Born'schen Abstoßenergie und der Polarisationsenergie.

Die **Coulomb'sche Energie** beträgt für ein Ion auf einem normalen Gitterplatz: $E_{\text{Coul}} = \alpha \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{a} \cdot \frac{1}{4\pi K}$. Dabei bedeutet $z_{1(2)} \cdot e$ die Ladung der Anionen bzw. die der Kationen und a den kürzesten Ionenabstand. Die Madelung'sche Konstante α hat beim Steinsalzgitter den Wert 1,75. K ist die elektrostatische Fundamentalkonstante. Da hier im elektrostatischen Maßsystem gemessen wird, muß $K = \frac{1}{4\pi}$ sein und damit der Faktor $\frac{1}{4\pi K}$ gleich 1.

Die Coulomb'sche Energie der Zwischengitterionen beträgt im unverzerrten Steinsalzgitter Null.

Für die **Abstoßungsenergie** eines beliebigen Ions kann hier mit ausreichender Genauigkeit nach dem ersten Born'schen Ansatz⁶¹ $E_{\text{Abst.}} = \frac{C}{r^n}$ gesetzt werden, wobei für ein Ion in der Normallage die Abstoßungsenergie gleich $\frac{1}{n} \cdot E_{\text{Coul}}$ wird. n bezeichnet den Born'schen Abstoßungsexponenten, der für Strontiumoxyd den Mittelwert 9 hat, und r den Abstand zu den nächsten Ionen. Bei den Zwischengitterionen ist noch zu bedenken, daß ein Ion in der Normallage sechs Nachbarn entgegengesetzter Ladung besitzt, im Zwischengitterraum aber acht abwechselnd positiv und negativ geladene Nachbarionen. Und da im SrO die Kationen und Anionen praktisch gleich groß sind, muß hier die Änderung der Koordinationszahl dadurch berücksichtigt werden, daß man die Abstoßungsenergie der Zwischengitterionen mit dem Faktor $\frac{8}{6}$ multipliziert.

Die **Polarisationsenergie** eines Gitters mit so hoher Symmetrie, wie sie das Steinsalzgitter besitzt, ist praktisch gleich Null zu setzen, nicht aber die Polarisationsenergie einer Fehlstelle. Diese ist die Differenz der Energie des elektrischen Feldes der Fehlstelle einmal mit und einmal ohne den als Dielektrikum wirkenden Kristall. Denkt man sich die Fehlstelle als Kugel, umgeben von einem kontinuierlichen Dielektrikum, so gilt die von Born⁶² bei seiner Berechnung der Hydrationswärme benutzte Formel $E_{\text{Pol}} = \frac{1}{2R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{(z \cdot e)^2}{a}$. Dabei ist ϵ die Dielektrizitätskonstante des Kristalls, $z \cdot e$ die Ladung und R der Radius der Fehlstelle. Letzterer sei nach W. Schottky⁵⁵ gleich dem halben Abstand der Fehlstelle zu den nächsten Gitterpunkten gesetzt.

Schließlich wäre zu berücksichtigen, daß sowohl die Coulomb'sche als auch die Abstoßungsenergie sich ändert, wenn die einer Fehlordnung benachbarten Ionen von ihren Gitterplätzen abweichen. W. Jost⁴³ hat für das Steinsalzgitter die **Verrückungsenergie** sowohl für Gitterlücken als auch für Ionen auf Zwischengitterplätzen berechnet. So ist es am einfachsten, die Coulomb'sche und die

Abstoßungsenergie der Fehlordnungen (wie vorangehend geschildert) unter der Annahme zu berechnen, die benachbarten Ionen verblieben auf ihren Gitterplätzen. Als nächster Schritt ist dann die Summe dieser Energien um den von Jost als Verrückungsenergie berechneten Wert zu korrigieren.

Den vorangehenden Ausführungen entsprechend sind die Rechnungen nach Jost und Schottky in der Tabelle 9 zusammengefaßt.

	E_G	$E_{\square}$	E_O
E_{Coul}	$-1,75 \frac{4e^2}{a}$	$-1,75 \frac{4e^2}{a}$	± 0
E_{Abst}	$+ \frac{1}{n} \cdot 1,75 \frac{4e^2}{a}$	$+ \frac{1}{n} \cdot 1,75 \frac{4e^2}{a}$	$+ \frac{8}{6} \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right)^n \cdot \frac{1}{n} \cdot 1,75 \frac{4e^2}{a}$
E_{Pol}	± 0	$+ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon^*} \right) \cdot \frac{4e^2}{0,5a}$	$- \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon^*} \right) \frac{4e^2}{\sqrt{3}/4a}$
E_{Verr}	± 0	$+ 0,277 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$	$- 0,785 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$

* Die Dielektrizitätskonstante des SrO ist von F. Schmidt²³ zu 7,44 ermittelt worden.

Tabelle 9.

In der nachfolgenden Tabelle 10 werden dieselben Energiebeträge noch einmal aufgeführt, für das SrO-Gitter numerisch ausgerechnet und in Vielfachen der Einheitsenergie $E' = 1,75 \frac{2e^2}{a}$ ausgedrückt.

	E_G	$E_{\square}$	E_O
E_{Coul}	$-2,00 E'$	$-2,00 E'$	$\pm 0,00 E'$
E_{Abst}	$+ 0,22 E'$	$+ 0,22 E'$	$+ 1,08 E'$
E_{Pol}	$\pm 0,00 E'$	$+ 0,99 E'$	$- 1,14 E'$
E_{Verr}	$\pm 0,00 E'$	$+ 0,28 E'$	$- 0,79 E'$
Summe	$-1,78 E'$	$-0,51 E'$	$-0,85 E'$

Tabelle 10.

An Hand der Tabelle 10 kann die Energie Δ ausgerechnet werden, die aufzubringen ist, um eine Kationenlücke zu stopfen, während ein Anion ins Zwischen-gitter wandert und der Kristall gleichzeitig um zwei Gitterplätze kleiner wird:

$$\Delta = E_{\square} + E_O - E_G = + 0,42 E'. \tag{I}$$

Die Rechnung nach Schottky und Jost zeigt, daß in der Mischphase SrO-ErO_{1,5}, wenn keine Komplexe zwischen den negativen Fehlstellen und den dreifach

positiv geladenen Erbiumionen bestehen, die Energie eines Sauerstoffions im Zwischengitter erheblich größer ist als die einer Kationenlücke. Und dies bedeutet, daß im thermischen Gleichgewicht die Konzentration der Anionen im Zwischengitterraum gegenüber der der Kationenlücken zu vernachlässigen sein muß.

Nach dieser Rechnung (die für Lücken im Kationenteilgitter und für Anionen im Zwischengitter gilt, sowie für den reziproken Fall) ist jedoch der Energiegewinn beim Einbau eines Ions im Zwischengitter erheblich höher als bei der Auffüllung einer Ionenlücke; d. h., von außen eingeführte Ionen würden energetisch bevorzugt Zwischengitterplätze besetzen, anstatt die vorhandenen Gitterlücken aufzufüllen. Erst unter Erweiterung des Gitters könnten diese Ionen im Zwischengitterraum verschwinden und sich Gitterlücken der anderen Ionenart bilden. Somit wären die Zwischengitterionen gewissermaßen metastabil: denn diese Erweiterung des Gitters dürfte ein stark gehemmter Vorgang sein.

Dieses Ergebnis, daß die Zwischengitterionen metastabil sein sollen, erscheint zumindest unwahrscheinlich. Es entfällt, wird die hier durchgeführte Rechnung weiter verfeinert.

c) Verfeinerte Rechnung nach Schottky und Jost

Der größte Fehler der im vorangehenden Kapitel geschilderten Rechnung dürfte darin bestehen, daß nach W. Schottky bei der Berechnung der Polarisationsenergie einer Fehlstelle der Radius derselben gleich ihrem halben Abstand von den nächsten Gitterpunkten gesetzt wird. Die grundlegenden gitterenergetischen Rechnungen von N. F. Mott und M. J. Littleton⁶⁴ zeigen jedoch, daß der Radius einer Kationenlücke im Strontiumoxyd, außerhalb der wir den Kristall als Kontinuum betrachten können, gleich $0,63 a$ zu setzen ist und der entsprechende Radius eines Anions im Zwischengitter gleich $0,49 a$.

Zudem ist ein Teil der Polarisationsenergie doppelt gezählt worden. Die statische Polarisationsenergie setzt sich zusammen aus der reinen Elektronenpolarisation und der Verschiebung der Ionen gegeneinander. Für die unmittelbaren Nachbarn einer Fehlstelle wird die Polarisation durch Verschiebung der Ionen in der sogenannten Verrückungsenergie schon berücksichtigt. Darum muß bei der Bestimmung der Polarisation der unmittelbaren Umgebung einer Fehlstelle statt mit der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ mit der optischen Dielektrizitätskonstante ϵ_0 gerechnet werden. Dabei kann man ϵ_0 gleich dem Quadrat des Brechungsexponenten n diesseits der Restlinien setzen*. Um nicht durch Unterscheidung eines inneren und eines äußeren „Polarisationsraumes“, deren Abgrenzung obendrein schwer zu bestimmen wäre, die Rechnung zu komplizieren, ist es das Einfachste, bei der Bestimmung der gesamten Polarisation $\epsilon = n^2$ zu denken. Hierdurch wird der Wert der Polarisationsenergie etwas zu niedrig ausfallen. Aber das kompensiert den entgegengesetzten Fehler, der bei der Berechnung der Verrückungsenergie auftritt, da hierbei die Wechselwirkung von Verrückung und Polarisation vernachlässigt wird (vergleiche Seite 40).

* Nach Messungen von Eskola⁶⁵ ist beim SrO $n = 1,87$.

Bei der Bestimmung der Verrückungsenergie einer Kationenlücke muß W. Jost und G. Nehlep⁴³ ein Fehler unterlaufen sein. Die Nachprüfung ergab $E_{(\text{Verr})\square} = 0,228 E'$, während die obengenannten Autoren $E_{(\text{Verr})\square} = 0,277 E'$ angeben.

Das von Jost und Nehlep benutzte Verfahren zur Bestimmung der Verrückungsenergie wird auf Seite 40—42 beschrieben. Hier sei nur das Resultat der Nachprüfung dieser Rechnung in der Abbildung 7 graphisch wiedergegeben.

Das Energieminimum beträgt $0,228 E'$ und liegt bei einer Verschiebung der Nachbarn einer Kationenlücke um $0,085 a$, während Jost und Nehlep eine durch das Energieminimum gegebene Verrückung von $0,105 a$ angeben. Der Wert $0,085 a$ wird gestützt durch die genaueste bisher vorliegende Berechnung der Verzerrung um ein Ionenloch, die von P. Brauer⁶⁶ durchgeführt worden ist. Danach müßte im vorliegenden Falle die Verrückung $0,09 a$ betragen.



Abbildung 7.

Ferner gilt die vorangehende Rechnung nur für sehr kleine Fehlstellenkonzentrationen, wie sie z. B. in reinen Strontiumoxyd vorliegen. Wird aber in diesem $\text{ErO}_{1,5}$ gelöst, so beträgt die Konzentration der Fehlstellen die Hälfte der Konzentration an gelöster Phase. Und da sich im Strontiumoxyd bis zu 8 % Erbiumoxyd löst, kann hier die Einwirkung der Fehlstellen aufeinander nicht mehr vernachlässigt werden, auch wenn man eine rein statistische Verteilung der Fehlstellen annimmt, d. h. eine Komplexbildung derselben ausschließt.

Allerdings dürfte diese gegenseitige Beeinflussung der Fehlstellen auf die Coulomb'sche Energie nur einen geringen Einfluß haben, da Anziehung und

Abstoßung sich gegenseitig aufheben. Auch die Wirkung auf die Born'sche Abstoßungsenergie ist zu vernachlässigen.

Dies gilt nicht für die Polarisationsenergie und die Verrückungsenergie, die beide durch die gegenseitige Wechselwirkung der Fehlorderungen geschwächt werden. In einem selbstverständlich irreellen, gewissermaßen extrapolierten SrO-Kristall, in dem alle Sr-Ionen durch Leerstellen ersetzt sind bzw. die Zahl der Zwischengitterionen gleich der Zahl der „normalen“ Anionenplätze ist, müßte wegen der hohen Symmetrie in der Anordnung der Fehlstellen deren Polarisationsenergie vernachlässigbar klein werden. Dasselbe gilt für die Verrückungsenergie, die ja ebenso wie die Polarisationsenergie aus der zentralsymmetrischen Verzerrung des Kristallgitters durch eine Fehlstelle resultiert.

Es ist naheliegend, anzunehmen, die Schwächung der Polarisationsenergie sei dem statistischen Abstand der Fehlstellen reziprok. Dann genügt es, die Polarisationsenergie mit dem Faktor $(1 - \sqrt[3]{x/200})$ zu multiplizieren, wobei x die Konzentration der gelösten Phase in Molprozent angibt.

Im Gegensatz zur Polarisationsenergie betrifft die Verrückungsenergie nur die unmittelbare Umgebung einer Fehlstelle. Darum wird ihre Wirkung stärker als linear, etwa in der vierten Potenz mit dem Abstand der Fehlstellen abnehmen. Da dieser Abstand in der Phase $\text{SrO-ErO}_{1.5}$ noch an der Löslichkeitsgrenze über $4 \cdot a$ beträgt, braucht hier die Schwächung als zu geringfügig nicht berücksichtigt zu werden.

Schließlich ist die Wirkung der van der Waal'schen Anziehung vollständig vernachlässigt worden, was auch bei reinen Ionenkristallen nicht zulässig ist. Nach W. Jost^{43,67} muß die van der Waal'sche Energie das Auftreten von Zwischengitterionen begünstigen, was sich auch experimentell am AgBr nachweisen ließ^{68,69}. Wegen des geringen Betrages der van der Waal'schen Energie beim SrO genügt hier eine Abschätzung ihrer Wirkung.

An Hand der Rechnungen von F. London⁷⁰ sowie von M. Born und J. E. Mayer⁷¹ konnten J. E. Mayer und M. McMaltbie⁷² die Dispersionsenergie im Strontiumoxydgitter zu 0,5 % der gesamten Gitterenergie bestimmen:

$$E_{(\text{Disp})\text{G}} = - \frac{0,5\%}{100\%} \cdot 1,78 \text{ E}' = - 0,01 \text{ E}'.$$

Der gleiche Betrag an Dispersionsenergie wird beim Auffüllen eines Ionenloches gewonnen*, $E_{(\text{Disp})\text{O}} = - 0,01 \text{ E}'$. Der entsprechende Energiegewinn für ein Zwischengitteranion ist wegen der größeren Nähe der Nachbarionen wesentlich größer; denn nach F. London⁷³ nimmt die Dispersionsenergie mit der 6. Potenz des Abstandes ab. Zudem besitzt ein Zwischengitterion 8 Nachbarn, 4 Kationen und 4 Anionen, während ein „normales“ Ion nur 6 Nachbarn entgegengesetzter Ladung hat. Daher folgt für die Dispersionsenergie eines Zwischengitteranions**:

$$E_{(\text{Disp})\text{O}} = - \frac{1}{(\sqrt{3}/2)^6} \cdot \frac{8}{6} \cdot E_{(\text{Disp})\text{G}} = - 0,03 \text{ E}'$$

* Die Verzerrung des Kristalls um eine Fehlstelle kann hier vernachlässigt werden, da eine dementsprechende Korrektur wegen der geringen Größe des Gesamteffektes kaum merkbar würde.

** Tatsächlich wird der Gewinn an Dispersionsenergie für ein Zwischengitteranion größer sein, da die Dispersionsenergie zwischen Anionen immer stärker ist als die zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen⁷⁴.

Damit sind alle notwendigen Korrektionsglieder zusammengetragen, um entsprechend den Überlegungen von Schottky und Jost die Fehlordnungsenergien für den Mischkristall $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ zu bestimmen. Die Tabellen 12 und 13 geben die modifizierte Rechnung wieder. Sie entsprechen denen auf Seite 33.

	E_G	$E_{\square}$	$E_{\circ}$
E_{Coul}	$-1,75 \frac{4e^2}{a}$	$-1,75 \frac{4e^2}{a}$	± 0
E_{Abst}	$+\frac{1}{n} \cdot 1,75 \frac{4e^2}{a}$	$+\frac{1}{n} \cdot 1,75 \frac{4e^2}{a}$	$+\frac{8}{6} \left(\frac{2}{3}\right)^n \cdot 1,75 \frac{4e^2}{a}$
E_{Pol}	± 0	$+\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \frac{4e^2}{0,63a} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{x}{200}}\right)$	$-\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \frac{4e^2}{0,49a} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{x}{200}}\right)$
E_{Verr}	± 0	$+0,23 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$	$-0,79 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$
E_{Disp}	$-0,01 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$	$-0,01 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$	$-0,03 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$

Tabelle 12.

	E_G	$E_{\square}$	$E_{\circ}$
E_{Coul}	$-2,00 E'$	$-2,00 E'$	$\pm 0,00 E'$
E_{Abst}	$+0,22 E'$	$+0,22 E'$	$+1,08 E'$
E_{Pol}	$\pm 0,00 E'$	$+0,65 \cdot \left(1 - \sqrt[3]{\frac{x}{200}}\right) E'$	$-0,83 \cdot \left(1 - \sqrt[3]{\frac{x}{200}}\right) E'$
E_{Verr}	$\pm 0,00 E'$	$+0,23 E'$	$-0,79 E'$
E_{Disp}	$-0,01 E'$	$-0,01 E'$	$-0,03 E'$
Summe	$-1,79 E'$	$-0,91 E' - 0,65 \cdot \sqrt[3]{\frac{x}{200}} E'$	$-0,57 E' + 0,83 \cdot \sqrt[3]{\frac{x}{200}} E'$

Tabelle 13.

Wie man sieht, ändern die hier vorgeschlagenen Korrekturen die Energiedifferenz* eines Anions im Zwischengitter gegenüber einer Kationenlücke nicht wesentlich. Die Energie Δ bleibt stark positiv.

* Wegen der Vorzeichendefinition von Schottky ist hier diese Energiedifferenz die Summe $E_{\square} + E_{\circ}$.

$$\Delta = + 0,31 E' + 0,18 \cdot \sqrt[3]{\frac{x}{200}} \cdot E'. \quad (I)$$

Besteht keine Assoziation der Fehlstellen untereinander, so muß auch nach der verfeinerten Rechnung der Sauerstoffüberschuß im Mischkristall $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ praktisch ausschließlich durch Kationenlücken ausgeglichen werden.*

d) Rechnung unter Annahme vollständiger Assoziation

Die folgenden Abschnitte sollen deutlich machen, wie grundlegend sich die Energieverhältnisse ändern, besteht vollständige Assoziation zwischen Fehlstellen und dreiwertigen Kationen. Dabei gelte als vollständige Assoziation, wenn alle Erbiumionen sich in unmittelbarer Nachbarschaft entweder einer Kationenlücke oder eines Zwischengitteranions befinden.

Am einfachsten zu überschauen sind die hierdurch bei beiden Fehlordnungsarten zusätzlich auftretenden **Coulomb'schen Energien**, und zwar werden beiderlei Fehlstellen durch die überschüssigen positiven Ladungen der sich in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft befindenden dreiwertigen Kationen stabilisiert.

Der Energiegewinn infolge der elektrostatischen Anziehung der negativ geladenen Fehlstellen durch die zusätzliche positive Ladung der assoziierten Erbiumionen ist (proportional dem Produkt der Ladungen und) umgekehrt proportional dem im Gitter gegebenen Abstand der Ladungsträger. In einem Gitter vom Steinsalztyp beträgt dieser Abstand bei einer Kationenlücke $\frac{1}{2} \cdot a$, und bei einem Anion im Zwischengitter $\frac{1}{2} \cdot \sqrt{3} \cdot a$, wie man aus den Abbildungen 14 und 15 ersieht.

Allerdings wird die erwähnte elektrostatische Anziehung zum Teil dazu benötigt, um die beiden an eine negativ geladene Fehlstelle angelagerten Er-Ionen gegen

ihre gegenseitige elektrostatische Abstoßung zusammenzubringen. Die Größe der hierzu nötigen Energie hängt einerseits von dem statistischen Abstand der „freien“ Erbiumionen, andererseits von dem Abstand der assoziierten Erbiumionen ab.

Eine Kationenlücke ist umgeben von 12 Kationen, die ein Dodekaeder bilden (siehe Abbildung 14). Die beiden assoziierten Erbiumionen werden daher im thermischen Gleichgewicht den größtmöglichen Abstand, $2 \cdot \frac{1}{2} \cdot a$, einnehmen. Ein

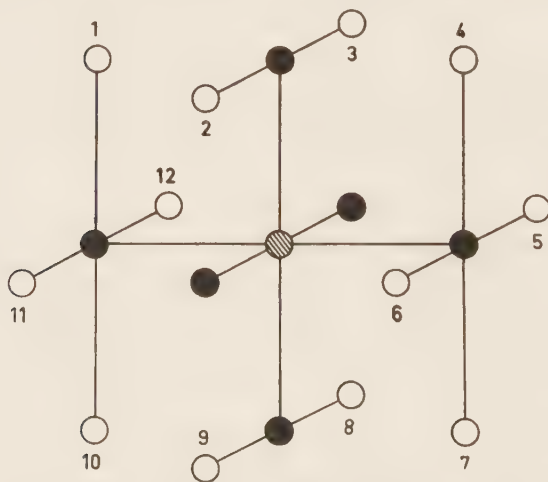


Abbildung 14.

* Im Gegensatz zur Rechnung von Schottky und Jost sind nach der verfeinerten Rechnung die Zwischengitterionen nicht „metastabil“.

Anion im Zwischengitter wird tetraedrisch von 4 Kationen umgeben, so daß der gegenseitige Abstand der assoziierten Erbiumionen hier in jedem Fall $\sqrt{2} \cdot a$ beträgt (siehe Abbildung 15). Und der statistische Abstand der „freien“ Erbiumionen ist $\sqrt{2} \cdot {}^3\sqrt{100/x} \cdot a$, bedeutet x die Konzentration der gelösten Phase in Molprozent.

Durch die vollständige Assoziation wird die Coulomb'sche Energie der Zwischengitteranionen um den Betrag $-\frac{4 \cdot e^2}{\sqrt{3} \cdot a/2} + \frac{e^2}{\sqrt{2} \cdot a} \cdot \left(1 - \sqrt[3]{\frac{x}{100}}\right)$ erhöht und die Coulomb'sche Energie der Kationenlücken um $+\frac{4 \cdot e^2}{\sqrt{2} \cdot a} - \frac{e^2}{\sqrt{2} \cdot a} \cdot \left(\frac{1}{2} - \sqrt[3]{\frac{x}{100}}\right)$ erniedrigt. (Vorzeichendefinition nach Schottky, siehe Seite 31.)

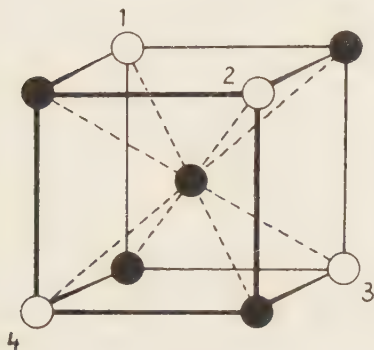


Abbildung 15.

Die **Abstoßungsenergie** wird bei den Kationenlücken durch die Assoziation kaum beeinflusst. Auch wenn man die Abstoßung vom übernächsten Nachbarn berücksichtigt, beträgt die Änderung der Abstoßungsenergie nur 1 % und kann daher vernachlässigt werden.

Diese Vernachlässigung ist nicht erlaubt bei den Anionen im Zwischengitterraum. Hier wird die Abstoßungsenergie wegen des kleineren Raumbedarfs der Erbiumionen erheblich verringert. Die den Gleichgewichtsabstand der Er- und O-Ionen ergebende Summe der Ionenradien ist um 8,9 % kleiner als die entsprechende Radiensumme der Sr-

und O-Ionen. Nach dem 1. Born'schen Ansatz steigt die Abstoßungsenergie reziprok der n. Potenz des Ionenabstandes und beträgt beim Gleichgewichtsabstand $1/n$ der elektrostatischen Energie, die wiederum dem Ionenabstand umgekehrt proportional ist (n bezeichnet den Born'schen Abstoßungsexponenten).

So gilt für q, das Verhältnis der Abstoßungsenergie des Zwischengitterions (durch Überlappung) mit einem benachbarten Erbiumion und seiner Abstoßungsenergie mit einem Sr-Ion, folgende Gleichung:

$$q = (1 - 0,089)^{(n_{\text{ErO}} - 1)} \cdot \frac{n_{\text{SrO}}}{n_{\text{ErO}}} \\ = (0,911)^{8,5} \cdot \frac{8,5}{9,5} = 0,40$$

Da bei vollständiger Assoziation zwei von den acht Nachbarn eines Anions im Zwischengitter Er-Ionen sind, wird dessen Abstoßungsenergie durch die vollständige Assoziation auf 85 % erniedrigt.

Auch die **Verrückungsenergie**, die durch das „Ausweichen“ der den Fehlstellen benachbarten Ionen bedingt ist, wird durch die Assoziation beeinflusst. So muß die von W. Jost und G. Nehlep⁴³ durchgeführte Berechnung der Verrückungsenergie für den Fall der vollständigen Assoziation wiederholt werden.

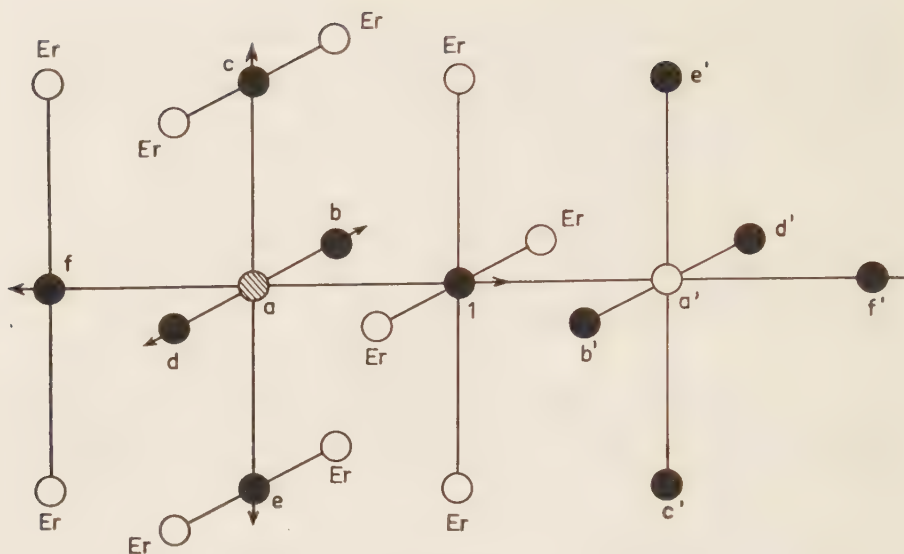


Abbildung 16.

An eine exakte Erfassung der Verrückung einer größeren Zahl der eine Fehlstelle umgebenden Ionen ist nicht zu denken, weil man dann Hunderte von Energiethermen in einem Minimumproblem berücksichtigen müßte. So sei hier das von W. Jost und G. Nehlep⁴³ vorgeschlagene Näherungsverfahren benützt, dessen Genauigkeit zur Bestimmung von Δ ausreichend sein dürfte, da sich vorhandene Fehler darin weitgehend kompensieren.

Bei einer **Kationenlücke** wird lediglich die Verrückung der nächsten sechs Anionen betrachtet (siehe Abbildung 16). Das Ausmaß der Verrückung ist durch das Energieminimum bzw. den maximalen Gewinn an Verrückungsenergie gegeben. Dieses Minimum (oder Maximum) muß numerisch durch Probieren bzw. graphisch bestimmt werden*. Trotz der Beschränkung auf die Verrückung der unmittelbaren Nachbarn der Fehlstelle wäre diese Berechnung mittels Probieren bereits eine ziemlich mühsame Arbeit, da man zur Bestimmung von Energieänderungen der Ionen die Summationen über ziemlich viele Ionen ausdehnen müßte. Im vorliegenden Falle läßt sich jedoch die Rechnung wesentlich vereinfachen auf Grund folgender Überlegung.

Wird ein Ion um ein nicht zu großes Stück ($0,1a$) verschoben, so ändert sich seine Coulomb'sche Energie nur sehr wenig. Man kann die Ionen des Gitters immer in zwei entsprechende Gruppen einteilen, die symmetrisch „vor“ oder „hinter“ dem zu verschiebenden Ion liegen. Die Beiträge der Coulomb'schen Energie beider Gruppen kompensieren sich sehr weitgehend, da sich das bewegte Ion immer einem Ion der einen Gruppe ebensoviel nähert, wie es sich von einem der

* Setzt man den Differentialquotienten des Potentialansatzes gleich Null, so führt das zu keinem Resultat, da man eine unlösbare Gleichung 10. Grades erhält.

anderen entfernt. Obendrein heben sich innerhalb dieser beiden Gruppen Anziehung und Abstoßung zum großen Teil auf. Diese Tatsache läßt sich numerisch leicht verifizieren.

So wird man bei der hier angestrebten Genauigkeit die Coulomb'sche Wechselwirkung nur mit Gruppen solcher Ionen zu berücksichtigen haben, bei denen die Symmetrie gestört ist. Zur Berechnung der Verrückungsarbeit des Ions 1 (Abbildung 16) wird neben der elektrostatischen Energie gegen die Leerstelle a dessen Coulomb'sche Energie mit den ebenfalls „verrückten“ Ionen b, c, d und e sowie mit den fest gedachten Ionen b', c', d' und e' berücksichtigt. Bei der späteren Summation ist dann darauf zu achten, daß die Beiträge (1—b), (1—c), (1—d) und (1—e) nicht doppelt zu zählen sind. Schließlich muß noch die Arbeit berücksichtigt werden, die (bei der Verrückung) gegen die Anziehung der zusätzlichen positiven Ladungen der zwei assoziierten Erbiumionen zu leisten ist. Diese Arbeit wird ermittelt, indem man für die 12 die Kationenlücke unmittelbar umgebenden Kationen die Durchschnittsladung $(2 + 2/12) \cdot e$ annimmt.

Die Änderung der Abstoßungsenergie, die mit wachsendem Abstand sehr schnell abnimmt, braucht hier nur zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt zu werden, also für das Ion 1 nur mit dem Ion a'.

Auf diese Weise sind die Verrückungsenergien für eine Reihe von Verrückungen berechnet worden und die Ergebnisse in der Abbildung 17 graphisch dargestellt. Das Energieminimum und damit das Gleichgewicht wird erreicht bei einer Verrückung von $0,74a$. Das entspricht einem Energiegewinn von $0,16 E'$. Die Verrückungsenergie einer Kationenlücke ist durch die Assoziation auf 71 % reduziert worden.

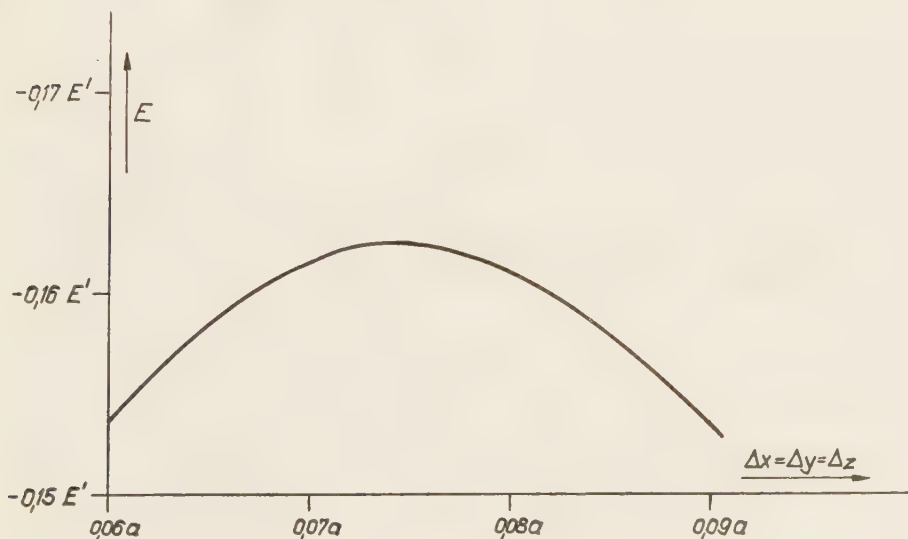


Abbildung 17.

Selbstverständlich wird durch die Assoziation an die Kationenlücke auch die Verrückung der unmittelbaren Nachbarn der dreiwertigen Erbiumionen verändert. Aber der dabei auftretende Energieeffekt ist so gering, daß er ohne weiteres vernachlässigt werden kann.

Um die Verzerrung der unmittelbaren Umgebung der **Anionen auf Zwischen-gitterplätzen** (für den Fall vollständiger Assoziation) zu bestimmen, sei zunächst nur die Verrückung der gleichgeladenen Nachbarn betrachtet. Die Größe der Verrückung ist entsprechend dem vorangehend geschilderten Verfahren zu ermitteln, d. h. zur Berechnung der Verrückungsarbeit des Anions 0 in Abbildung 18 wird, neben der elektrostatischen Energie gegenüber dem Zwischen-gitterion Z, dessen Coulombenergie mit den ebenfalls verrückten Ionen 1, 2 und 3 sowie den fest gedachten Ionen 1', 2' und 3' berücksichtigt.

Außerdem ist noch die Energie in Betracht zu ziehen, die gegen die elektrostatische Anziehung der zusätzlichen positiven Ladungen der Erbiumionen aufgebracht werden muß. Dabei wird die zusätzliche Ladung der beiden assoziierten Erbiumionen, $+2e$, im zeitlichen Mittel auf die vier dem Zwischen-gitterion benachbarten Kationenplätze, I, II, III und IV, gleichmäßig verteilt gedacht.

Bei der Abstoßungsenergie, die wieder nur zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt wird, muß darauf geachtet werden, daß z. B. beim Anion 0 durchschnittlich die Hälfte der drei Nachbarn I, II und III (siehe Abbildung 18) Erbiumionen

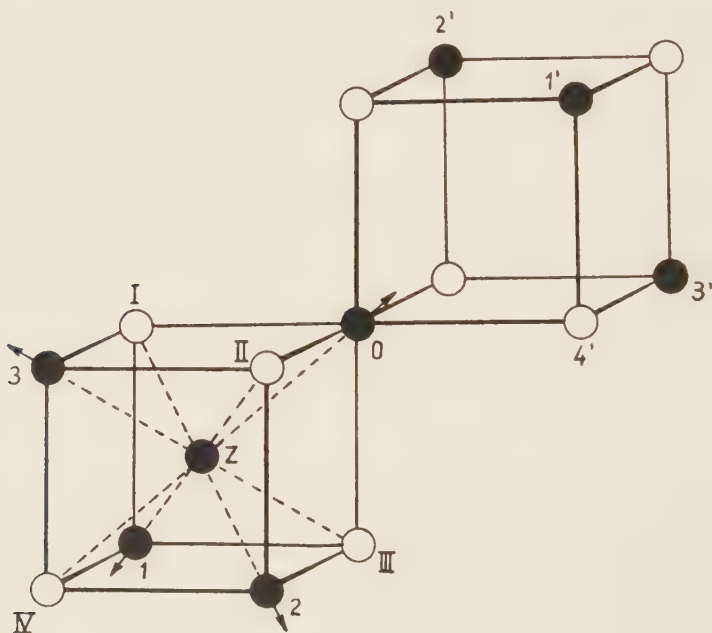


Abbildung 18.

sind. Und die Abstoßungsenergie gegenüber Er-Ionen beträgt nur 40 % der Abstoßungsenergie gegenüber Sr-Ionen, wie auf Seite 39 gezeigt wurde.

Schließlich ist noch die gleichzeitige Verrückung der Kationen zu berücksichtigen. Hierzu werden zwei Ansätze durchgerechnet. Beim ersten wird die Potentialänderung durch die Verrückung der Sauerstoffionen unter der Annahme bestimmt, die Kationen würden auf ihren Plätzen im unverzerrten Kristall festgehalten. Beim zweiten Ansatz wird angenommen, schon vor der Verschiebung der Anionen seien die Kationen dem Zwischengitterion ausgewichen. Das aus diesen Werten gebildete arithmetische Mittel ergibt die Verrückungsenergie der Anionen unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Verrückung der Kationen.

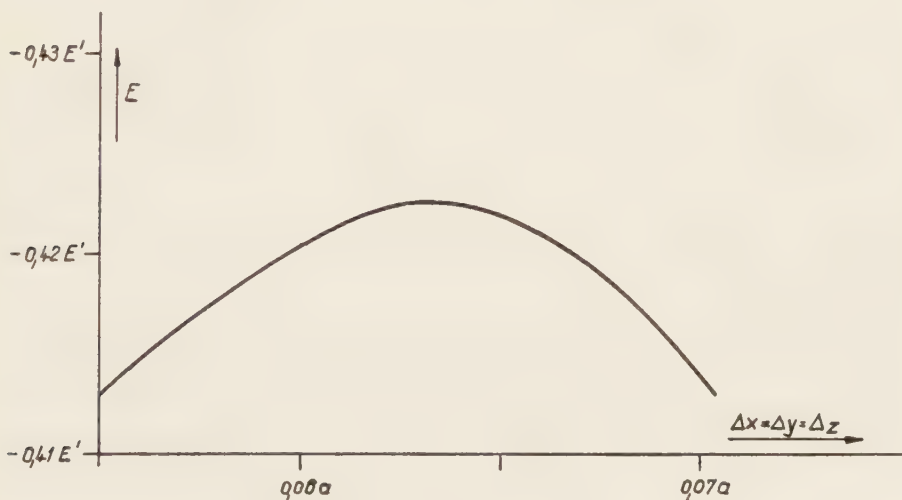


Abbildung 19.

Die Figur 19 zeigt die für verschiedene Verschiebungen der Sauerstoffionen berechneten Verrückungsenergien. Das Energieminimum liegt bei einer Verschiebung längs der drei Kristallkoordinaten von je 0,063 a, und der Energiegewinn beträgt 0,42 E' gegenüber 0,785 E' bei Vernachlässigung der Assoziation.

Nach dem vorangehend geschilderten Verfahren werden auch die Verrückungen der Kationen um ein Zwischengitterion bestimmt. Dabei wird zunächst die Verrückung der Sr-Ionen und dann die der Er-Ionen einzeln ermittelt. In jedem Falle sind die restlichen Sr- und Er-Ionen als im zeitlichen Mittel gleichmäßig über die verfügbaren Kationenpunktlagen verteilt gedacht, d. h., bei der Berechnung der Verrückung eines der beiden Sr-Ionen werden die drei außer ihm dem Zwischengitterion benachbarten Kationen gewissermaßen als Mischionen betrachtet, die zu einem Drittel aus Sr-Ionen und zu zwei Dritteln aus Er-Ionen bestehen. Bei der Verrückungsbestimmung der Er-Ionen ist das entsprechende Mischungsverhältnis umgekehrt. Selbstverständlich wird die gleichzeitige Ver-

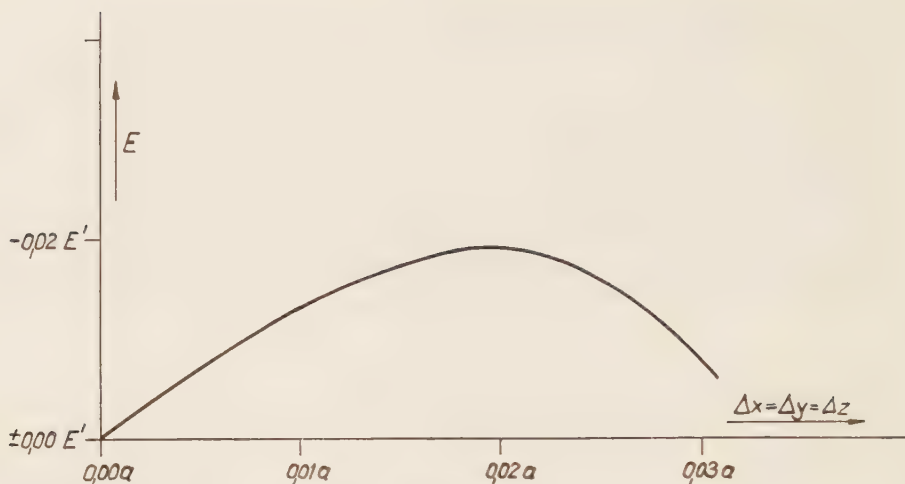


Abbildung 20.

schiebung der übrigen Kationen und auch die der Anionen in der schon geschilderten Weise berücksichtigt.

Die Verrückungen der Kationen und die dabei gewonnenen Energien sind sehr viel kleiner als bei den Anionen, da die starke Abstoßung der Kationen (durch ihren ungewöhnlich geringen Abstand zum Zwischengitterion) durch die elektrostatische Anziehung — bei den Anionen ist es Abstoßung — der negativen Ladung des Zwischengitterions ausgeglichen wird.

So ist das Energieminimum der Sr-Ionen schon bei einem Ausweichen um 0,02 a erreicht und beträgt nur 0,02 E', wie die Abbildung 20 zeigt.

Bei den Erbiumionen ist wegen ihrer höheren Ladung die Anziehung durch das Zwischengitterion um die Hälfte stärker als bei den Strontiumionen, während die Abstoßung durch das Zwischengitterion nur 40 % ausmacht (siehe Seite 39). Dadurch werden die an ein Anion im Zwischengitterraum assoziierten Erbiumionen in Richtung auf dieses Ion, gewissermaßen nach „innen“ ausweichen, was auf den ersten Blick erstaunlich erscheinen mag.

Das die Gleichgewichtslage bestimmende Energieminimum liegt bei einer Verrückung (nach „innen“) von — 0,055a und die hierbei gewonnene Energie beträgt 0,14 E' (siehe Abbildung 21).

Die gesamte Verrückungsenergie eines Zwischengitteranions ist gegeben durch die Summe der drei vorangehend errechneten Energiegewinne. Diese Summe beträgt: $E_{(\text{verr})\text{O}} = -0,42 \text{ E}' - 0,02 \text{ E}' - 0,14 \text{ E}' = -0,58 \text{ E}'$.

Nun muß noch bedacht werden, daß vor dem Einbau des Zwischengitterions und der dadurch hervorgerufenen Aufweitung des umgebenden Würfels schon eine Verzerrung

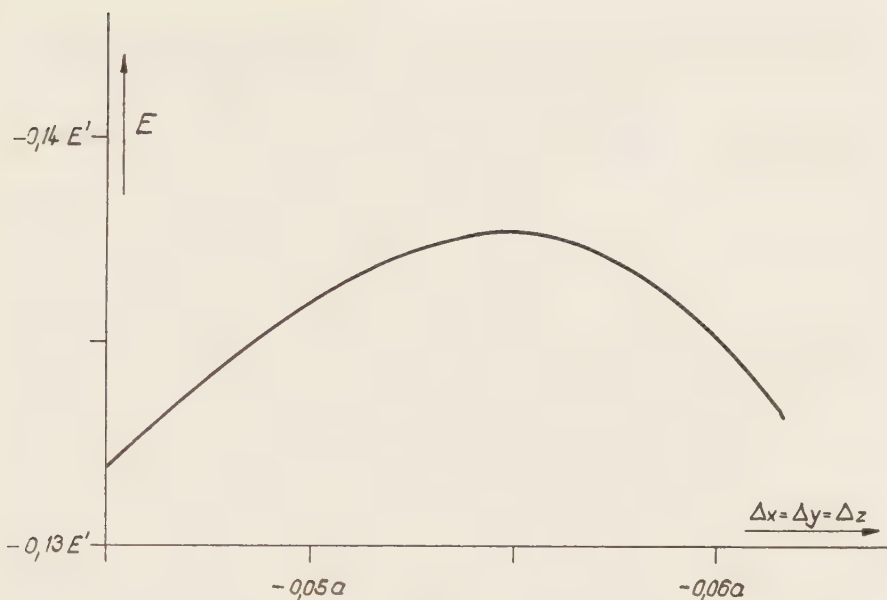


Abbildung 21.

dieses Würfels vorlag durch die zwei seiner Ecken bildenden Erbiumionen. Diese Verzerrung ist bei der Bestimmung der Verrückungsenergie zusätzlich zu berücksichtigen.

Die Durchrechnung zeigt, daß durch die höhere Ladung und den kleineren Raumbedarf der Erbiumionen die vier auf den Würfecken sitzenden Sauerstoffionen etwa ebensoviel nach innen verschoben sind (Abbildung 22) wie die Kationen, insbesondere die Erbiumionen, nach außen rücken (Abbildung 23).

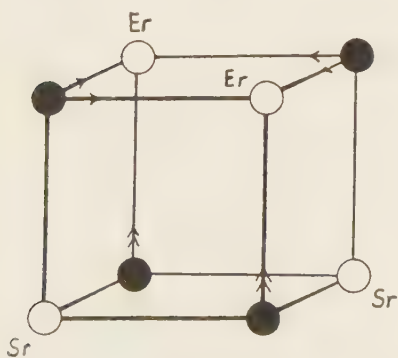


Abbildung 22*.

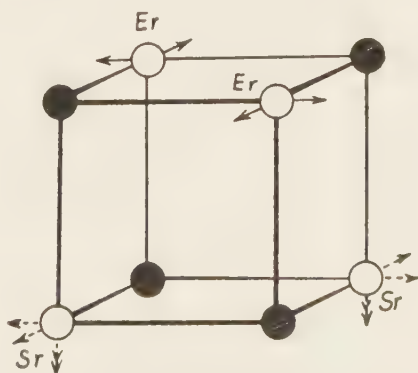


Abbildung 23*.

* In den Abbildungen 22 und 23, wie auch in den nachfolgenden Abbildungen 24 und 25, wird durch die Zeichnung der Pfeile die ungefähre Größe der Verrückung in Pfeilrichtung angegeben, und zwar gilt für die Größe der Verrückungen folgende Reihenfolge: $\uparrow > \uparrow > \uparrow > \uparrow$

Dadurch werden im Mittel die Kanten des betrachteten Würfels weder verkürzt noch gestreckt. So ist der Energieaufwand, um die ursprüngliche Verzerrung des Würfels aufzuheben, nur gering.

Andererseits muß der Energiegewinn beim Einbau eines Zwischengitterions durch die Aufweitung des umgebenden Würfels etwas größer sein als der nach den vorangehend geschilderten Verfahren bestimmte Wert.

Dieser Rechnung liegt die vereinfachende Annahme zugrunde, die Verrückungen der dem Zwischengitterion benachbarten Ionen erfolge längs der Raumdiagonalen des aufgeweiteten Würfels. Jedoch sind bei einem dem Zwischengitterion ausweichenden Anion, z. B. dem Anion O in der Abbildung 18, einmal eine und einmal zwei der benachbarten Kationen (I, II und III) Erbiumionen. Und die Abstoßungsenergie zwischen Er- und O-Ionen beträgt nur 40 % der Abstoßungsenergie zwischen O- und Sr-Ionen. Außerdem üben die Er-Ionen eine stärkere elektrostatische Anziehung auf das verrückende Anion aus als die Sr-Ionen. Dadurch wird die Verrückung der Anionen nicht längs der Würfeldiagonalen, sondern derart erfolgen, daß sie sich von den benachbarten Strontiumionen in stärkerem Maße entfernen als von den benachbarten Erbiumionen. Bei jedem der vier ausweichenden O-Ionen müßte man daher die Verrückung vektoriell in drei Komponenten parallel den Kristallkoordinaten zerlegen, und die Größe dieser aufeinander senkrecht stehenden Vektoren wäre jeweils durch Ausprobieren zu ermitteln.

Aus leicht zu überblickenden Symmetriegründen (siehe Abbildung 24) sind die bei den vier Anionen insgesamt möglichen zwölf Verzerrungskomponenten zum Teil einander gleich. Immerhin blieben vier einzeln zu bestimmen.

Auch bei den Kationen kommen vier verschiedene Verrückungen vor, wie aus der Abbildung 25 leicht zu ersehen ist. Insgesamt müßten also acht, obendrein voneinander abhängige Verschiebungen getrennt durch Probieren bestimmt werden, was einen recht beträchtlichen Arbeitsaufwand erforderte.

Hinzu kommt noch, daß auch die vor dem Einbau bestehende Verzerrung des betrachteten Würfels nicht in Richtung der Würfeldiagonalen verläuft, daß vielmehr, wie es die Abbildungen 22 und 23 veranschaulichen, weitere fünf Verrückungen (längs der Würfelkanten) jeweils durch Probieren zu ermitteln wären.

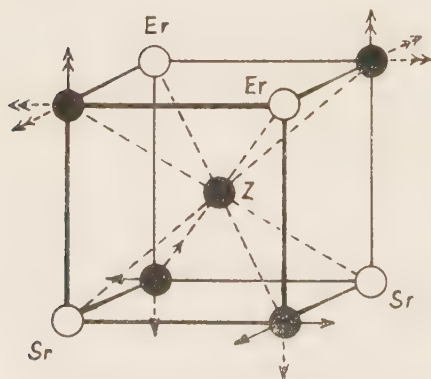


Abbildung 24.

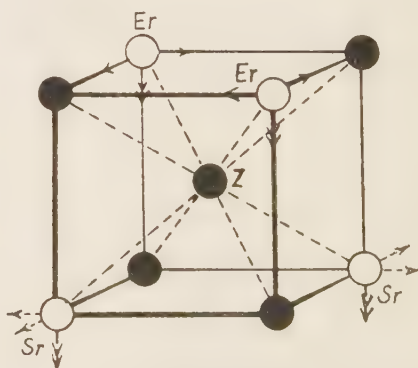


Abbildung 25.

Eine überschlagsmäßige Durchrechnung zeigte, daß der Fehler infolge der vereinfachenden Annahme, die Verschiebungen um das Zwischengitterion erfolgten radial, weitgehend kompensiert wird durch die Vernachlässigung der Verrückung vor Einbau des Zwischengitterions. Es ist somit gerechtfertigt bei der Bestimmung der Verrückungsenergie eines Zwischengitterions, die die Rechnung stark vereinfachende Annahme beizubehalten, die Verrückungen der Nachbarn dieses Zwischengitterions verließen radial, wenn man gleichzeitig die Verzerrung vor Einbau des Zwischengitterions vernachlässigt.

Nun bleibt noch die **Polarisationsenergie** für den Fall der vollständigen Assoziation zu bestimmen, was leider nicht exakt durchzuführen ist.

Bei zu vernachlässigender Assoziation liegt nur zentralsymmetrische Polarisation vor, einerseits durch die zweifach negativ geladenen Fehlstellen, andererseits durch die zusätzlichen positiven Ladungen der Er-Ionen. Bei vollständiger Assoziation tritt an Stelle dieser zentralsymmetrischen Polarisation die Polarisation durch die elektrischen Felder von Dipolen, und zwar bildet jede zweifach negativ geladene Fehlstelle mit jeweils zwei Er-Ionen (mit je einer zusätzlichen positiven Ladung) zwei gleichstarke, aber verschieden gerichtete Dipole.

Die Winkel, die diese Dipole untereinander bilden, werden durch die gegenseitige Abstoßung der dreiwertigen Kationen bestimmt. Diese lagern sich (im thermischen Gleichgewicht) fast ausschließlich auf möglichst entfernten Gitterpunkten an die Fehlstelle an, wie schon auf Seite 38 erwähnt wurde.

Eine Kationenlücke wird im Abstand $\sqrt{2} \cdot a$ von 12 Kationen umhüllt, die ein Dodekaeder ausmachen, was die Abbildung 14 veranschaulicht. Lagern sich zwei Er-Ionen an eine Kationenlücke an, werden die hierdurch entstandenen Dipole (im thermischen Gleichgewicht) einander entgegengesetzt sein.

Ein Anion im Zwischengitter ist tetraedrisch von vier Kationen im Abstand von $\sqrt{3}/2 \cdot a$ umgeben. Die Dipole bilden hier in jedem Falle einen Tetraederwinkel.

Infolge der niederen Symmetrie der Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Felde eines Dipols und dem Kristall treten schon bei einem einzelnen Dipol große Schwierigkeiten auf, seine Polarisationsenergie zu berechnen. Bei zwei miteinander einen Winkel bildenden Dipolen wird die Bestimmung noch komplizierter.

Zunächst muß darum ein Verfahren gesucht werden, das geeignet ist, die Polarisationsenergie eines einzelnen Dipols zumindest näherungsweise zu bestimmen. Der zweite Schritt bestände dann darin, die Polarisationsenergien zwei einzelner Dipole sinnvoll zu summieren, um die Polarisationsenergie der oben beschriebenen Komplexe zu erhalten.

Am einfachsten wäre es, die Polarisationsenergie eines einzelnen Dipols im Kristall gleich der Polarisationsenergie eines entsprechenden Dipols in einem Kontinuum zu setzen. Aber hierbei stößt man auf folgende Schwierigkeit. Die Ladung eines Ions kann wohl die Nachbarionen, nicht aber sich selbst polarisieren. Die Polarisationswirkung eines Dipols konzentriert sich jedoch weitgehend auf die unmittelbare Umgebung der Pole, und bei den oben beschrie-

benen Dipolen wird dieser Raum zum großen Teil von den beiden den Dipol bildenden Ionen bzw. Fehlstellen erfüllt.

Diese Schwierigkeit kann folgendermaßen umgangen werden. Betrachtet man jeden Dipol im Kristall umgeben von einem gestreckten Rotationsellipsoid, dessen Brennpunkte die Pole des Dipols sind und dessen längere Halbachse gleich dem Abstand d dieser Pole ist, so mag man sich hierdurch die Polarisationsenergie dieser Dipole in zwei Teile geteilt denken. Die die Pole bildenden Ionen bzw. Fehlstellen befinden sich dabei vollständig im Inneren des gedachten Körpers (siehe Abbildung 26).

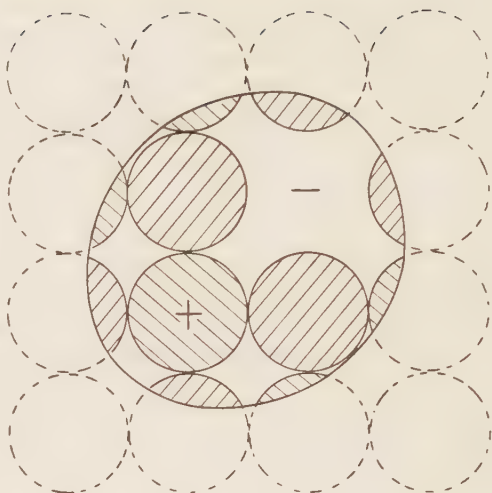


Abbildung 26.

Die Feldenergie I eines Dipols außerhalb des umhüllenden Ellipsoides kann man durch Integration der Feldenergiedichte über den gesamten Raum außerhalb des Ellipsoides ermitteln. Diese Integration wird aus Übersichtlichkeitsgründen nicht an dieser Stelle, sondern in einem besonderen Anhang ausgeführt.

Hier sei nur das Resultat angegeben: $I = 0,33 \frac{e^2}{d}$.

Dies gilt jedoch nur, wenn sich der Dipol im Vakuum befindet. In einem Dielektrikum wird die entsprechende Energie nur $\frac{1}{\epsilon} \cdot I$ betragen. Die Differenz dieser beiden Energien (die auf der Polarisation des als Kontinuum betrachteten Kristalls beruht) ist die gesuchte Polarisationsenergie außerhalb des umhüllenden Ellipsoides. Nur muß man hier entsprechend den Ausführungen auf Seite 34 $\epsilon = n^2$ setzen.

$$E_{\text{pol}} = 0,33 \cdot \frac{e^2}{d} \cdot \left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

Im Inneren des Rotationsellipsoids kann die Polarisationsenergie als die Summe der Polarisationsenergien der einzelnen Ionen ermittelt werden.

Um die Polarisationsenergie eines einzelnen Ions zu bestimmen, wird zunächst die Feldstärke des dieses Ion durchdringenden elektrischen Feldes ermittelt. Dies geschieht, indem man die von den entgegengesetzten Ladungen der beiden Pole induzierten Felder vektoriell addiert. Die zu addierenden Feldvektoren entsprechen der Formel $\vec{F} = \frac{\vec{e}}{\epsilon r^2}$. Hierbei bezeichnet F jeweils die Feldstärke und r die Entfernung von den diese Felder hervorrufenden Ladungen; ϵ ist die Dielektrizitätskonstante.

Das halbe Quadrat der so ermittelten Feldstärke, multipliziert mit der elektrostatischen Fundamentalkonstanten* und dem Ausdruck $(1-1/\epsilon)$, ergibt die von beiden Polen innerhalb des Ions hervorgerufene Polarisierung. Multipliziert man diese mit a^3 , der Größe des von dem Ion beanspruchten Raumabschnitts, so erhält man die Polarisationsenergie des betreffenden Ions:

$$E_{\text{pol}} = \left(\frac{\vec{1}}{r_1^2} - \frac{\vec{1}}{r_2^2} \right) \cdot \frac{e^2 \cdot a^3}{8 \cdot \pi} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

Da die Ionen unverrückbar zu denken sind (die Verrückungsenergie ist ja schon bestimmt), muß ϵ gleich n^2 gesetzt werden. Außerdem sollte die verschiedene Polarisierbarkeit beider Ionenarten, α_{Sr} und α_{O} , in Betracht gezogen sein, entspricht doch n^2 dem arithmetischen Mittel der Polarisierbarkeit beider Ionen.

Die Polarisierung der einzelnen Ionen ist jeweils proportional ihrer Polarisierbarkeit und der Stärke des sie polarisierenden Feldes. Gleichzeitig ist die Polarisierung P die gesamte Erregung, vermindert um die der freien Ladungen:

$$P = \alpha F = (\epsilon - 1) \frac{1}{4 \cdot \pi} \cdot F$$

Die mit D_{Sr} und D_{O} bezeichneten Dielektrizitätskonstanten der Sr- und O-Ionen entsprechen somit folgenden Gleichungen:

$$\frac{D_{\text{Sr}} - 1}{n^2 - 1} = \frac{\alpha_{\text{Sr}}}{1/2 (\alpha_{\text{Sr}} + \alpha_{\text{O}})}$$

$$\frac{D_{\text{O}} - 1}{n^2 - 1} = \frac{\alpha_{\text{O}}}{1/2 (\alpha_{\text{Sr}} + \alpha_{\text{O}})}$$

Unter Verwendung der von L. Pauling bestimmten Polarisierbarkeiten der betreffenden Ionen⁷⁵ ergibt sich $D_{\text{Sr}} = 1,91$ und $D_{\text{O}} = 5,09$. Die Dielektrizitätskonstante der Zwischengitterionen wird gleich der Dielektrizitätskonstante auf normalen Gitterplätzen angenommen, die der Ionenlücken ist entsprechend gleich eins**.

Beim Summieren der Polarisationsenergien der einzelnen Ionen müssen die von der Oberfläche des gedachten Ellipsoids durchschnittenen Ionen besonders behandelt sein. Nur der Teil ihrer Polarisationsenergie darf in die Addition einbezogen werden, der der Größe ihres Segments im Inneren des Rotationsellipsoids entspricht (Abbildung 26).

Nachdem in den vorangehenden Abschnitten dargelegt wurde, wie die Polarisationsenergie einzelner Dipole berechnet werden kann, bleibt noch die Aufgabe, die Energie zwei solcher Dipole zu der eines Dipolkomplexes zusammenzufügen. Bei dieser Addition wird die Trennung der Polarisierung in zwei Sphären beibehalten.

* Da im elektrostatischen Maßsystem gemessen wird, ist diese gleich $\frac{1}{4 \cdot \pi}$ zu setzen.

** Die letztere etwas gewagte Annahme kann ohne weiteres gemacht werden, da sich bei der Polarisierung der einzelnen Kationenlücken die Wirkungen der beiden assoziierten Erbiumionen sowieso gegenseitig aufheben, zumindest in erster Näherung.

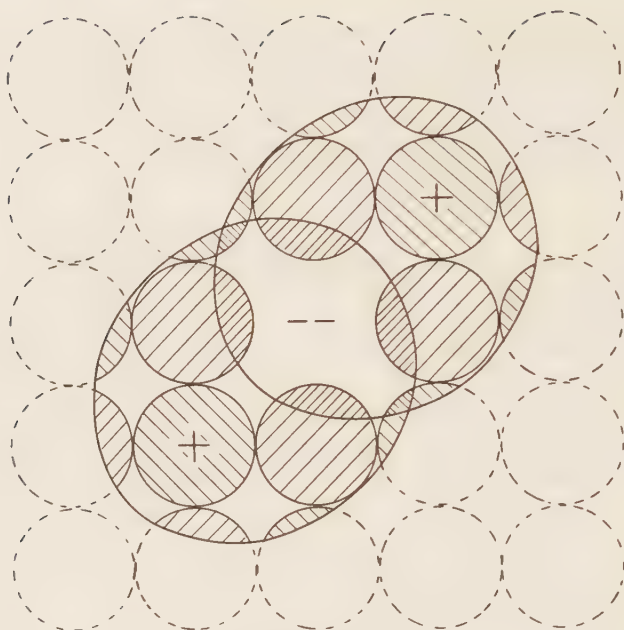


Abbildung 27.

Innerhalb der Rotationsellipsoide beider Dipole, die sich in der zweifach negativ geladenen Fehlstelle gegenseitig durchdringen (siehe Abbildung 27), lassen sich, soweit es sich um die Polarisation außerhalb der Zone handelt, die beiden Rotationsellipsoiden gemeinsam ist, die Polarisationsenergien einfach skalar addieren. Selbstverständlich darf hierbei für jeden der beiden Dipole nur die Polarisation durch eine der zwei negativen Ladungen der Fehlstelle und die Polarisation durch das entsprechende Erbiumion berücksichtigt werden. Bei den beiden Rotationsellipsoiden gemeinsamen Ionen bzw. Ionenteilen erfolgt die Summierung, indem jeweils die Polarisation durch die **doppelt** geladene Fehlstelle und durch **beide** Erbiumionen in die Rechnung einbezogen wird.

Nun bleibt noch die Summation der Polarisationsenergie außerhalb der beiden gedachten Rotationsellipsoide. Betrachtet man nur die Polarisation in weiterem Abstand von den Polen, so kann man ohne weiteres, anstatt die im Kristall induzierten Dipole vektoriell zu addieren, dies mit den polarisierenden Dipolen tun und dadurch die Rechnung wesentlich vereinfachen bzw. überhaupt ermöglichen. Dies gilt nicht für die unmittelbare Umgebung der gedachten Rotationsellipsoide. Hier wäre vielmehr die skalare Addition der Polarisationsenergien beider den Komplex bildenden Dipole die geeignete Näherungsmethode. Es ist daher naheliegend, einen Mittelweg einzuschlagen, der die beiden vorgeschlagenen Additionsverfahren in sich vereinigt. Hierzu wird aus der skalaren Summe der Polarisationsenergien beider Dipole und der Polarisationsenergie des Dipols, der durch vektorielle Addition der ursprünglichen Dipole entsteht, das arithmetische Mittel gebildet.

Dieses vielleicht etwas grob anmutende Näherungsverfahren genügt dennoch den geforderten Genauigkeitsansprüchen. Dies erhellt besonders aus der Tatsache, daß die Polarisationsenergien außerhalb der gedachten Ellipsoide recht klein sind. Bei einer Kationenlücke betragen sie nur 5 % der Gitterenergie pro Ion.

In der Tabelle 28 sind die einzelnen Beiträge zur Polarisationsenergie der Dipolkomplexe zusammengestellt.

Polarisationsenergie	$E_{\square}$	$E_{\circ}$
a) innerhalb der Ellipsoide	+ 0,14 E'	— 0,07 E'
b) außerhalb		
1. skalar addiert	+ 0,06 E'	— 0,10 E'
2. vektoriell	+ 0,00 E'	— 0,08 E'
Summe:	+ 0,20 E'	— 0,25 E'

Tabelle 28.

Nach dem Auffüllen einer Kationenlücke ruft jede der beiden vorher assoziierten Erbiumionen eine zentralsymmetrische Polarisation hervor. Entsprechend wird der Kristall vor dem Einbau eines Anions im Zwischengitter von den beiden später assoziierten Erbiumionen polarisiert, und die Polarisationsenergie von 2 „freien“ Er-Ionen beträgt gemäß den Ausführungen auf Seite 34:

$$\begin{aligned}
 2 \cdot E_{(\text{Pol})\text{Er}} &= -2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \cdot \frac{e^2}{0,63 \cdot a} \\
 &= -1,13 \frac{e^2}{a} = -0,32 \text{ E}'
 \end{aligned}$$

Um diesen Betrag müssen die Polarisationsenergien der Dipolkomplexe entsprechend vergrößert bzw. verkleinert werden, um die Polarisationsenergie einer Kationenlücke oder eines Zwischengitteranions zu erhalten:

$$\begin{aligned}
 E''_{(\text{Pol})\square} &= +0,20 \text{ E}' - 0,32 \text{ E}' = -0,12 \text{ E}' \\
 E''_{(\text{Pol})\circ} &= -0,25 \text{ E}' + 0,32 \text{ E}' = +0,07 \text{ E}'
 \end{aligned}$$

Dabei ist noch nicht die Wechselwirkung der Fehlstellen untereinander berücksichtigt. Dies geschieht am einfachsten, wie schon auf Seite 36 beschrieben, durch Einführung des Faktors $(1 - \sqrt[3]{x/200})$.

Da die van der Waal'sche Energie durch die Assoziation praktisch unbeeinflusst bleibt, sind nunmehr sämtliche Energiebeiträge zusammengetragen, um das Potential der Kationenlücken und Zwischengitteranionen bei vollständiger Assoziation zu ermitteln. In der Tabelle 29 werden diese Energiebeträge zusammengefaßt.

* Die beiden Striche in $E''_{(\text{Pol})}$ sollen andeuten, daß die Fehlstellen mit 2 Erbiumionen verbunden sind.

	E_G	$E''_{\square}$	$E''_{\circ}$
E_{Coul}	$-1,75 \frac{4e^2}{a}$	$-1,75 \frac{4e^2}{a} + 2 \frac{2e^2}{\sqrt[3]{2a}}$ $-\frac{e^2}{\sqrt[3]{2a}} \left(\frac{1}{2} - \sqrt[3]{\frac{x}{100}} \right)$	$\pm 0 - 2 \frac{2e^2}{\sqrt[3]{3 \cdot a/2}}$ $+\frac{e^2}{\sqrt[3]{2a}} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{x}{100}} \right)$
E_{Abst}	$+\frac{1}{n} \cdot 1,75 \frac{4e^2}{a}$	$+\frac{1}{n} \cdot 1,75 \frac{4e^2}{a}$	$+0,85 \cdot \frac{8}{6} \left(\frac{2}{\sqrt[3]{3}} \right)^n \cdot 1,75 \frac{4e^2}{a}$
E_{Verr}	± 0	$+0,16 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$	$-0,58 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$
E_{Pol}	± 0	$-0,12 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{x}{200}} \right)$	$+0,07 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{x}{200}} \right)$
E_{Disp}	$-0,01 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$	$-0,01 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$	$-0,03 \cdot 1,75 \frac{2e^2}{a}$

Tabelle 29*.

Die darauffolgende Tabelle 30 zeigt dieselben Beträge noch einmal, nur daß sie hier numerisch ausgerechnet und in Vielfachen der als Einheitsenergie gewählten Energie $E' = 1,75 \frac{2e^2}{a}$ angegeben sind:

	E_G	$E''_{\square}$	$E''_{\circ}$
E_{Coul}	$-2,00 E'$	$\left(-1,29 + 0,20 \cdot \sqrt[3]{\frac{x}{100}} \right) E'$	$\left(-1,12 - 0,20 \sqrt[3]{\frac{x}{100}} \right) E'$
E_{Abst}	$+0,22 E'$	$+0,22 E'$	$+0,92 E'$
E_{Verr}	$\pm 0,00 E'$	$+0,16 E'$	$-0,58 E'$
E_{Pol}	$\pm 0,00 E'$	$-0,12 \left(1 - \sqrt[3]{\frac{x}{200}} \right) E'$	$+0,07 \left(1 - \sqrt[3]{\frac{x}{200}} \right) E'$
E_{Disp}	$-0,01 E'$	$-0,01 E'$	$-0,03 E'$
Summe	$-1,79 E'$	$\left(-1,04 + 0,37 \cdot \sqrt[3]{\frac{x}{200}} \right) E'$	$\left(-0,74 - 0,32 \cdot \sqrt[3]{\frac{x}{200}} \right) E'$

Tabelle 30*.

* Die beiden Tabellen 29 und 30 entsprechen denen auf Seite 37, die die gleichen Energiebeträge für den Fall zu vernachlässigender Assoziation enthalten.

Nun kann für den Fall vollständiger Assoziation die Energie Δ bestimmt werden, die aufzuwenden ist, um ein Anion ins Zwischengitter einzubauen und gleichzeitig eine Kationenlücke zu stopfen, während der Kristall um zwei Gitterplätze kleiner wird:

$$\begin{aligned}\Delta &= E''_{\square} + E''_{\circ} - E_G \\ &= +0,01 E' + 0,05 \cdot \sqrt[3]{\frac{x}{200}} E'.\end{aligned}\quad (I)$$

Das hier durchgeführte Überschlagsverfahren zeigt, daß, nimmt man vollständige Assoziation zwischen den dreiwertigen Kationen und den negativ geladenen Fehlstellen an, die Energie Δ fast verschwindet. Danach müßte im thermischen Gleichgewicht die Konzentration der Zwischengitterionen ungefähr gleich der der Kationenlücken sein.

Es bliebe noch zu prüfen, ob die relative Stabilisierung der Zwischengitteranionen, wie sie hier errechnet wurde, aufgehoben wird durch die bei dem vorgeschlagenen Überschlagsverfahren vernachlässigte und nicht leicht und eindeutig bestimmbare Wirkung des homeopolaren Bindungsanteils.

Dieser Anteil an kovalenter Bindung kann bei den Erdalkalioxyden nicht ohne weiteres vernachlässigt werden, wie man dies bei den Alkalihalogeniden⁷¹ meist tut*. Durch eine Fourier-Analyse wiesen R. Brill, D. Hermann und Cl. Peters⁷⁷ beim Magnesiumoxyd teilweise kovalente Bindungen nach. P. Brauer⁶ errechnete ihren Anteil an der gesamten Gitterenergie zu knapp 9%. Beim SrO muß dieser Anteil etwas kleiner sein wegen der gegenüber Magnesium geringeren Elektronegativität von Strontium⁷⁸.

Es besteht jedoch Grund zur Annahme, daß der kovalente Bindungsanteil die Zwischengitteranionen stabilisiert und nicht die Kationenlücken. Bei der als Energiedifferenz bestimmten Größe Δ wird die durch den kovalenten Bindungsanteil hervorgerufene Änderung der Gitterenergie E_G kompensiert durch eine entsprechende Änderung bei der Energie $E_{\square}$, die beim Auffüllen eines Ionenloches gewonnen wird. In beiden Fällen sollte der Energiegewinn durch die zusätzliche kovalente Bindungsenergie praktisch aufgehoben sein durch den Verlust an elektrostatischer Energie infolge der Verringerung der effektiven Ionenladungen. Bei den Zwischengitterionen tritt dagegen kein Verlust an elektrostatischer Energie auf, wohl aber ein Gewinn an kovalenter Bindungsenergie infolge der sp^3 -Hybridisierung der Bindungsbahnen der Sauerstoffionen im Zwischengitter.

Bei Berücksichtigung des kovalenten Bindungsanteils dürfte man daher für die Energie Δ im Mischkristall SrO-Er_{1,5} eher einen negativeren Wert finden als den hier bestimmten.

Diese Überlegungen gelten allerdings nur, wenn weitgehende Assoziation der Fehlstellen vorliegt. Bei zu vernachlässigender Assoziation müßte noch die Änderung der Polarisationsenergie infolge der verringerten effektiven Ionenladungen berücksichtigt werden.

e) Bestimmung des Assoziationsgrades der Fehlstellen

Nun erhebt sich die Frage, in welchem Maße in der vorliegenden Mischphase vollständige Assoziation anzunehmen ist.

* Die neuen Messungen von J. Krug, B. Wagener, H. Witten⁷⁵ und E. Wölfel zeigen, daß die Kovalenz bei den Alkalihalogeniden tatsächlich zu vernachlässigen ist.

Bei rein statistischer Verteilung müßte der Assoziationsgrad in der dritten Potenz mit der Konzentration der gelösten Phase zunehmen (Massenwirkungsgesetz) und dürfte im gesättigten Mischkristall, der 8% Erbiumoxyd enthält, bei den Kationenlücken 2,5% betragen, während die Anionen im Zwischengitterraum zu 4,2% mit dreiwertigen Kationen Komplexe bilden würden.

Die darüber hinausgehende Anlagerung hängt von den Assoziationsenergien $A_{\square}$ bzw. $A_{\circ}$ der Komplexe ab*. Diese ergeben sich jeweils aus der Differenz der einerseits bei vollständiger und andererseits bei zu vernachlässigender Assoziation berechneten Fehlordnungsennergien.

$$A_{\square} = E_{\square} - E''_{\square} = + 0,13 E' - 1,02 \cdot \sqrt[3]{\frac{x}{200}} E' \quad (\text{IIa})$$

$$A_{\circ} = E''_{\circ} - E_{\circ} = - 0,17 E' - 1,15 \cdot \sqrt[3]{\frac{x}{200}} E' \quad (\text{IIb})$$

Bei der Anlagerung der dreiwertigen Kationen an die Anionen im Zwischengitter wird bei jeder Konzentration Energie frei. Dagegen sind die Komplexe der Kationenlücken erst ab einer Konzentration von 0,4% Er im Mischkristall energetisch stabil.

Hierbei muß bedacht werden, daß sich zwei dreiwertige Kationen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander an eine Fehlstelle anlagern. Dementsprechend sind die Energien $A_{\square}$ bzw. $A_{\circ}$ auf die erste und zweite Anlagerung zu verteilen. Dabei wird die Energie für die erste Anlagerung, $A'_{\square}$ bzw. $A'_{\circ}$, größer sein als die für die zweite, $A''_{\square}$ oder $A''_{\circ}$. Allerdings zeigte eine Abschätzung, daß der Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Dissoziationsenergie bei beiden Komplexen nicht übermäßig groß sein kann.

Die recht komplizierte Errechnung dieser Werte erübrigt sich, rechnet man mit folgenden Ungleichungen: $A'_{\square(\circ)} > \frac{1}{2} A_{\square(\circ)}$ und $A''_{\square(\circ)} > \frac{1}{6} A_{\square(\circ)}$. Die bei der ersten und zweiten Assoziation tatsächlich freiwerdenden Energien entsprechen sicher diesen Angaben, und damit haben auch die Ungleichungen der nachfolgenden Rechnung Gültigkeit.

Nach der statistischen Thermodynamik gilt für n, die Zahl der mit einem Erbiumion verbundenen Fehlstellen, und m, die Anzahl der von Assoziation freien Fehlordnungen:

$$\frac{N \cdot n}{m (2m + n)^{**}} = f \cdot e^{\frac{A'}{kT}} \quad (\text{III})$$

N ist die Zahl der im Kristall zur Verfügung stehenden Gitterpunkte, und der Faktor f gibt die Zahl der Richtungen an, die die sich bildenden Dipole im Gitter einnehmen können. Bei den Kationenlücken wird f gleich 12 und bei den Zwischengitterionen gleich 4.

* In einem Festkörper ist die innere Energie nur wenig verschieden von der freien Energie. Bei den hier interessierenden Assoziationsenergien (bis 1400 °C) ist die Energiedifferenz geringer als der Fehler der vorangehenden Rechnung. Die Energien $A_{\square}$ bzw. $A_{\circ}$ können somit den entsprechenden freien Energien gleichgesetzt werden.

** $(2m + n)$ ist die Menge der ungebundenen dreiwertigen Kationen.

Das Verhältnis der doppelt assoziierten Fehlstellen und der einfach assoziierten, p/n , gehorcht einer entsprechenden Gleichung. Dabei hat g bei den Kationenlücken den Wert 1 und bei den Anionen im Zwischengitter den Wert 3.

$$\frac{N \cdot p}{n(2m+n)^*} = g \cdot e^{\frac{A''}{kT}} \quad (\text{IV})$$

Hiermit ist alles zusammengetragen, um den Assoziationsgrad für eine beliebige Konzentration der Fehlstellen zu berechnen. Als Beispiel sei ein Mischkristall genommen, der 0,1 % Anionen auf Zwischengitterplätzen enthält. Zunächst wird die Gleichung (IIb) ausgewertet, in der man $x = 2^*$ und $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. setzt sowie $a = 2,57 \cdot 10^{-8}$ cm (der halben Gitterkonstanten von SrO):

$$A_O = 1,75 \cdot 2 \frac{4,77^2 \cdot 10^{-20}}{2,57 \cdot 10^{-8}} \cdot 0,42 \text{ erg} = 1,30 \cdot 10^{-11} \text{ erg} \quad (\text{IIb})$$

Durch Einsetzen dieses Wertes kann die Gleichung (III) für die Temperatur von 1300°C ausgerechnet werden:

$$\frac{N \cdot n}{m(2m+n)} > 4 \cdot e^{\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1,30 \cdot 10^{-11}}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1573}\right)} = 4 \cdot e^{30,0} = 4,4 \cdot 10^{13} \quad (\text{III})$$

$$2,3 \cdot 10^{-14} > \frac{m(2m+n)}{N \cdot n} > \frac{m \cdot n}{N \cdot n} = \frac{m}{N}$$

Entsprechend ergibt Gleichung (IV):

$$\frac{N \cdot p}{n(2m+n)} > 3 \cdot e^{\left(\frac{1}{6} \cdot \frac{0,30 \cdot 10^{-11}}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1573}\right)} = 3 \cdot e^{10,0} = 6,6 \cdot 10^4 \quad (\text{IV})$$

$$1,6 \cdot 10^{-5} > \frac{n(2m+n)}{N \cdot p} > \frac{n^2}{N \cdot p}$$

Bei einer Konzentration von 0,1 % Anionen im Zwischengitter kann p nie größer als $10^{-3} N$ werden:

$$1,6 \cdot 10^{-5} > \frac{n^2}{N \cdot p} > \frac{n^2}{10^{-3} N^2}; \quad 1,3 \cdot 10^{-4} > \frac{n}{N}$$

Die Menge der freien und der einfach assoziierten Fehlstellen bleibt recht klein, $m < 10^{-14} N$ und $n < 1,3 \cdot 10^{-4} N$. Da bei 0,1 % Sauerstoffüberschuß im Zwischengitterraum $m + n + p = 10^{-3} N$ ist, folgt $p > 8,7 \cdot 10^{-4} N$.

Bei einer Konzentration von 0,1 % Anionen im Zwischengitter haben 87 % dieser Anionen je zwei dreiwertige Kationen „komplex gebunden“. Von den restlichen 13 % sind praktisch alle mit je einem Erbium-Ion in unmittelbarer Berührung**.

* Durch x ist die Konzentration der gelösten Phase in Molprozent angegeben, und diese beträgt rund 2 Molprozent bei einem Mischkristall mit 0,1 % Zwischengitteranionen, weil die Zahl der Kationenlücken dann etwa 10mal größer ist.

** In Wirklichkeit wird die doppelte Assoziation noch höher sein auf Kosten der Assoziation 1. Grades. Ein SrO-Gitter mit 2 Molprozent eingebautem $\text{ErO}_{1,5}$ enthält etwa zehnmahl mehr Kationenlücken als Anionen im Zwischengitter. Die ersteren binden aber nicht so viele höherwertige Kationen wie die letzteren; somit wird die Zahl der „freien“ Erbium-Ionen etwa um eine Zehnerpotenz höher sein als in der vorangehenden Rechnung. Damit muß automatisch die Zahl der doppelt assoziierten Zwischengitterionen steigen.

Für verschiedene Konzentrationen der Zwischengitteranionen wurden analoge Rechnungen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß die Assoziation 1. Grades schon bei einer Konzentration von nur $10^{-4}\%$ Anionen im Zwischengitter als vollständig zu betrachten ist. Dagegen wird die Assoziation 2. Grades erst bei einer Konzentration von $10^{-2}\%$ merkbar. Sie beträgt dann bei 1 % Zwischengitteranionen bereits über 94 % und im gesättigten Mischkristall über 98 %.

Man ist somit berechtigt, die Zwischengitteranionen im Mischkristall $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ als vollständig assoziiert zu betrachten, wenn die Er-Konzentration nahe der Löslichkeitsgrenze liegt.

Bei den Kationenlücken wird der Assoziationsgrad geringer, da die Dissoziationsenergien kleiner sind. Aus Übersichtlichkeitsgründen seien die Rechnungen, die denen für die Zwischengitterionen entsprechen, hier nicht aufgeführt. Es genügen die Ergebnisse.

Bei 1 % gelöstem $\text{ErO}_{1,5}$ sind 30 % der Kationenlücken einfach und 1,4 % zweifach assoziiert. Bei 2 Molprozent ist die Assoziation 1. Grades nahezu vollständig, weniger als 2 % der Kationenlücken bleiben frei von assoziierten Er-Ionen, während die Assoziation 2. Grades lediglich 9 % beträgt. Diese fällt erst bei Er-Konzentrationen nahe der Löslichkeitsgrenze ins Gewicht. Bei 5 Molprozent $\text{ErO}_{1,5}$, wo die Assoziation 1. Grades als vollständig anzusehen ist, wird die doppelte Assoziation 28 % betragen, um beim gesättigten Mischkristall schließlich auf über 50 % zu steigen.

Der im Vergleich zu den Zwischengitteranionen geringe Assoziationsgrad der Kationenlücken erhöht nur die relative Stabilität der Anionen im Zwischengitter. Durch die bei der Anlagerung von dreiwertigen Kationen an die Kationenleerstellen freiwerdende Energie wird nämlich die Stabilität der Kationenlücken erhöht und damit gleichzeitig die der Zwischengitteranionen vermindert. Je geringfügiger nun die Assoziation an die Kationenlücken ist, um so kleiner muß dieser Effekt sein.

f) Diskussion der Ergebnisse

Der vorangehende Abschnitt zeigt, wie im Mischkristall $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ die Assoziation der Fehlstellen mit steigendem Er-Gehalt stark zunimmt. Bei der Anlagerung an die Zwischengitterionen ist der Anstieg früher als bei der Anlagerung an die Kationenlücken. Daraus resultiert, daß Δ eine nicht lineare Funktion des Er-Gehaltes darstellt.

Der exakte Verlauf dieser Funktion kann nicht angegeben werden. Dazu fehlen zunächst genaue Angaben über die Bildungsenergien der mit je einem Erbium-Ion assoziierten Kationenlücken und Zwischengitteranionen, die nur größenordnungsmäßig abgeschätzt wurden. Außerdem ist das vorgeschlagene Überschlagerverfahren nicht annähernd genau genug. Die Energie Δ hängt von den Konzentrationen der von Assoziation freien, der einfach und doppelt assoziierten Kationenlücken sowie Zwischengitterionen ab. Diese insgesamt 6 Konzentrationen sind wiederum Exponentialfunktionen der verschiedenen Fehlordnungs-

energien, so daß ein nur kleiner Fehler bei der Bestimmung dieser Energien einen sehr erheblichen bei der Ermittlung der entsprechenden Konzentrationen zur Folge hat.

Immerhin ist es möglich, an Hand der vorangegangenen Überlegungen die Änderungen von Δ bei steigendem Er-Gehalt abzuschätzen.

Bei sehr kleiner Konzentration der gelösten Phase (bis 0,5 %) braucht man lediglich bei den Zwischengitteranionen mit Assoziation 1. Grades zu rechnen, und damit ergibt sich $\Delta \sim +0,20 \text{ E'}$. Dementsprechend muß die Konzentration der Kationenlücken die der Zwischengitteranionen um mehrere Größenordnungen übertreffen.

Bei 2 Molprozent $\text{ErO}_{1,5}$ liegt sowohl bei den Zwischengitteranionen wie bei den Kationenlücken praktisch vollständige Assoziation 1. Grades vor. Die doppelte Assoziation ist bei den Kationenlücken noch sehr geringfügig, beträgt dagegen bei den Zwischengitteranionen schon über 80 %. Damit nimmt Δ einen recht kleinen, aber noch positiven Wert an, $\Delta \sim +0,02 \text{ E'}$. Die Konzentration der Kationenlücken dürfte die Konzentration der Zwischengitteranionen höchstens um eine Größenordnung übersteigen.

Sind 6 Molprozent $\text{ErO}_{1,5}$ eingebaut, hat bei den Zwischengitteranionen auch die Assoziation 2. Grades fast 100 % erreicht, während sie bei den Kationen-

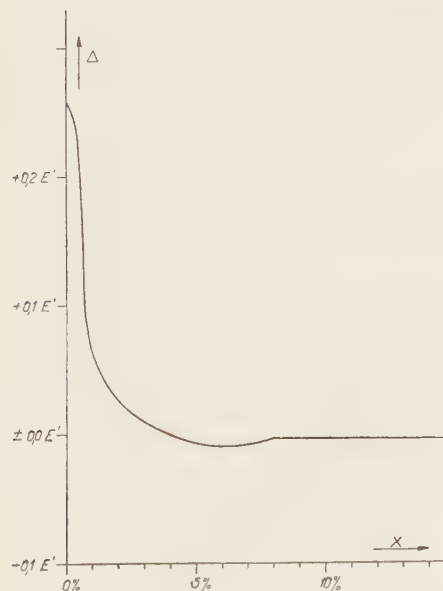


Abbildung 31*.

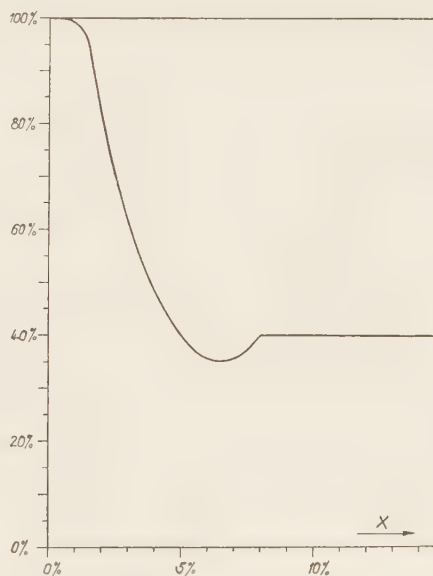


Abbildung 32*.

* Die Kurven in Abbildung 31 und 32, die voneinander abhängen, dienen nur zur Veranschaulichung und stellen keine im einzelnen berechneten Werte dar, wenn auch ihre charakteristische, durch ein ausgeprägtes Minimum bestimmte Form aus den vorangehenden Ausführungen hervorgeht.

lücken erst etwas über 30 % beträgt. Dadurch wird Δ schwach negativ, und die Zwischengitteranionen müßten sogar etwas stärker als die Kationenlücken vertreten sein.

Bei 8 %, d. h. bei der Löslichkeitsgrenze von $\text{ErO}_{1,5}$ im SrO , wird auch bei den Kationenlücken die Assoziation 2. Grades bedeutend und nähert sich dem Grenzwert von 100 %. So steigt Δ wieder auf Null, $\Delta \sim 0,00 \text{ E}'$. Im gesättigten Mischkristall wären damit die Konzentrationen der Kationenlücken und Zwischengitteranionen größenordnungsmäßig gleich.

In der Figur 31 ist Δ gegen die Konzentration der gelösten Phase aufgetragen, während die Kurve in Abbildung 32 die Verteilung der Kationenlücken und Zwischengitteranionen bei steigendem Er-Gehalt wiedergibt.

Die rein theoretisch ermittelte Form der Kurven in Abbildung 31 und 32 müßte sich experimentell an der anomalen Änderung der Gitterkonstanten beim Einbau des Sesquioxides erkennen lassen. Während die Gitterkonstante eines Mischkristalls normalerweise proportional mit der Konzentration der gelösten Phase zu- oder abnimmt, müßte sie sich nach den voranstehenden Rechnungen beim Mischkristall $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ längs einer S-Kurve ändern, wie dies die Abbildung 33 veranschaulicht. Die hier gezeigte Kurve läßt sich aus dem Verlauf der Kurve in Abbildung 32 konstruieren, greift man auf die Gitterkonstantenrechnung der Seiten 23—28 zurück. Auf den Geraden, die von der Gitterkonstante des reinen SrO strahlenförmig ausgehen, liegen die Gitterkontraktionen, die für verschiedene Verhältnisse von Kationenlücken und Zwischengitteranionen berechnet wurden.

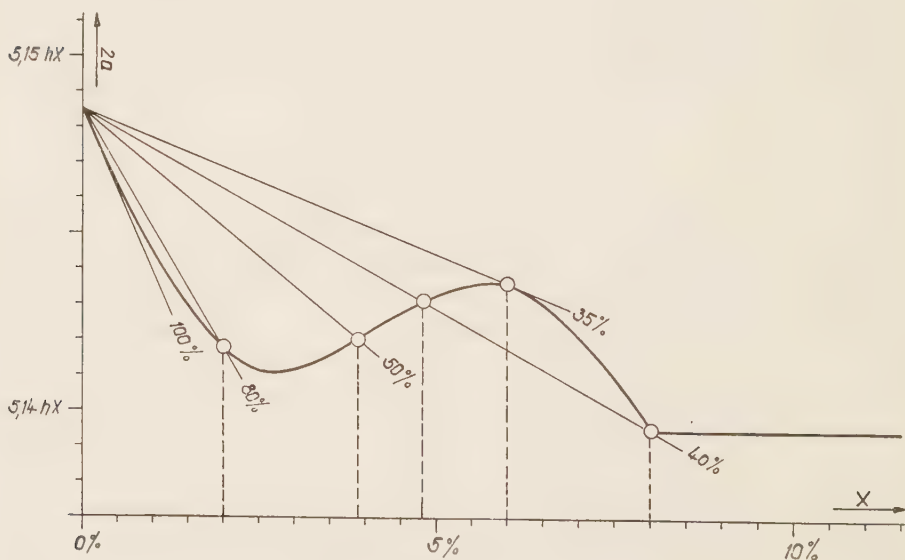


Abbildung 33.

Tatsächlich weisen die auf den Seiten 20—21 beschriebenen Versuche darauf hin, daß die Gitterkonstante der Mischphase $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ sich bei steigendem Erbium-Gehalt längs einer S-förmigen Kurve ändert. Dies dürfte ein guter Beweis für die prinzipielle Richtigkeit der vorangehenden Überlegungen und Rechnungen sein.

Eine weitere Möglichkeit, das vorgeschlagene Überschlagsverfahren* zu überprüfen, besteht darin, die Resultate dieses Verfahrens mit Werten zu vergleichen, die von anderen Autoren angegeben worden sind.

Für die Errechnung der Ausbauarbeiten von Gitterbausteinen (nach der Schottky'schen Definition $-E_{\square}$) ist das von Mott und Littleton⁶⁴ angegebene Näherungsverfahren theoretisch besonders gut fundiert. Es wurde für NaCl von E. S. Rittner, R. A. Hutner und F. K. Du Pré⁷⁹ bis zur Näherung 8. Grades numerisch durchgeführt, was nur mit Hilfe eines „Elektronengehirnes“ möglich war. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem, der nach dem modifizierten Verfahren von Schottky und Jost errechnet wird, ergibt eine recht gute Übereinstimmung. Die Differenz beträgt 6%. Durch den die Wechselwirkung der Fehlstellen berücksichtigenden Korrekturfaktor $(1 - \sqrt[3]{x/100})$ verschwindet diese Differenz bereits bei 0,1% eingebauter Phase. Für die Berechnung der Energie, die aufzuwenden ist, um ein Ion ins Zwischengitter einzubauen, finden sich in der Literatur, außer den Arbeiten von Jost und Schottky, keinerlei Angaben.

Die Energie für die Lückenbildung bei vollständiger Anlagerung der Fehlstellen an höher geladene Ionen ist von I. R. Reitz und J. L. Gammel⁸⁰ bestimmt worden. Diese Autoren errechneten unter vereinfachenden Annahmen die Bildungsenergie einer Kationenlücke im Steinsalz in unmittelbarer Nachbarschaft eines eingebauten Cd-Ions**. Dieser Wert wird gesichert durch Leitfähigkeitsmessungen von W. Etzel und R. J. Mauer⁸² in NaCl mit CdCl_2 -Zusatz, sowie durch Diffusionsversuche an künstlich verunreinigtem AgBr von E. Schöne, O. Stasiw und J. Teltow^{83***}. Die nach dem oben vorgeschlagenen Überschlagsverfahren berechnete Energie stimmt mit dem Wert von Reitz und Gammel durchaus größenordnungsmäßig überein. Die Differenz beträgt 7% und verschwindet wiederum bei einer Konzentration von 0,5% Kationenlücken.

Ausgehend von Überlegungen von W. Schottky⁸⁵ konnten O. Stasiw und J. Teltow⁸⁶ an Hand von Leitfähigkeitsmessungen in künstlich verunreinigtem AgBr nachweisen, daß die Assoziation der Zwischengitterionen ungleich stärker ist als die der Ionenlücken. Dies experimentelle Ergebnis stimmt gut überein mit dem oben berechneten Verhältnis der Dissoziationsenergien. Somit kann die richtige Größenordnung der für Zwischengitterionen berechneten Dissoziationsenergie, wenn auch auf einem Umweg, wahrscheinlich gemacht werden.

Wie man sieht, sind die nach dem hier beschriebenen Überschlagsverfahren errechneten Fehlordnungsennergien größenordnungsmäßig durchaus sinnvoll, stimmen sie doch recht gut überein mit Werten, die durch sehr viel kompliziertere Rechnungen ermittelt wurden.

* Besonders anfechtbar dürfte die Berechnung der Polarisationsenergie der Komplexe sein. Bei dieser ist die Größe des Rotationsellipsoides, das die Polarisation gedanklich in zwei Zonen teilt, weitgehend willkürlich gewählt. Aber eine numerische Durchrechnung zeigt, daß der Energiebetrag recht unempfindlich gegenüber einer Größenänderung dieses Ellipsoides ist.

** Entsprechende Werte zeigt die Fortführung dieser Rechnungen durch F. Bassani und F. G. Funi⁸¹.

*** Auch Überlegungen von Lidiard⁸⁴ stützen den von Reitz und Gammel angegebenen Wert.

Das vorgeschlagene Näherungsverfahren kann nicht den Anspruch erheben, theoretisch einwandfrei und exakt die Gleichgewichtskonzentrationen der Fehlstellen in Mischkristallen zu bestimmen, aber es hat den großen Vorteil, mit verhältnismäßig wenigen, primitiven Rechenoperationen den Einfluß der Assoziation (der entgegengesetzt geladenen Fehlstellen) auf die Fehlordnungsenergien zu erfassen.

Hierdurch konnten die experimentellen Ergebnisse, die bei der Untersuchung des Systems $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ erhalten wurden und die zunächst mit der Theorie unvereinbar schienen, gittertheoretisch gedeutet werden.

Gleichzeitig ermöglichte dieses Näherungsverfahren, die bisher als allgemein gültig erachtete Regel von Schottky und Jost — in dichtgepackten Ionengittern könnten Zwischengitterionen nicht auftreten — als Grenzesetz zu erkennen, das nur bei kleinen Fehlordnungskonzentrationen Gültigkeit hat.

So ist es denkbar, daß auch bei anderen heterotypen Mischphasen mit dichtgepackten Wirtsgittern die Konzentrationen der Ionenlücken und Zwischengitterionen größenordnungsmäßig gleich sind. Durch den direkten Vergleich der pyknometrischen Dichte mit der röntgenographischen, zwei nicht ohne weiteres kommensurable Größen, wird leicht das Vorliegen reiner Leerstellenbildung vorgetäuscht, wenn auch in Wirklichkeit die Zahl der Zwischengitterionen nicht vernachlässigt werden darf.

6. Das System $\text{SrO-SmO}_{1,5}$

Besonderes Interesse galt der Untersuchung des Systems $\text{SrO-SmO}_{1,5}$, da $\text{SmO}_{1,5}$ einem Modifikationswechsel unterliegt. Nach V. M. Goldschmidt¹⁵ kristallisiert Samariumoxyd bis 735°C im C-Typ, während es bei höheren Temperaturen die B-Struktur aufweist.

Als Ausgangspräparat für die Versuche diente hochgereinigtes $\text{SmO}_{1,5}$ von der Th. Goldschmidt A.-G., Essen. Die Herstellung der Sr-Sm-Mischungen erfolgte entsprechend der auf den Seiten 17—18 angegebenen Vorschrift. Um den Einfluß des Gitterumschlags des $\text{SmO}_{1,5}$ erkennen zu können, wurden die Mischoxyde anschließend bei 700, 950 und 1400°C getempert.

a) Glühtemperatur 700°C

Das Tempern der $\text{SrO-SmO}_{1,5}$ -Mischungen bei 700°C kann wegen des geringen Zersetzungsdruckes von SrCO_3 (bei dieser Temperatur 0,02 Torr⁸⁷) nicht an Luft durchgeführt werden, es erfolgte deshalb im Hochvakuum. Aber bei einer Temperatur von maximal 700°C ist die vollständige Zersetzung von SrCO_3 selbst im Hochvakuum sehr langwierig. Doch ließen sich die Mischoxalate durch Abrauchen mit Salpetersäure zunächst in die Nitrate überführen, die dann im Hochvakuum zersetzt und anschließend 18 Stunden bei 700°C getempert wurden.

Die Darstellung der Mischoxyde aus den Nitraten hat (abgesehen von der leichteren Zersetzlichkeit der Nitrate) den Vorteil, daß die Nitratmischungen vor ihrer

Zersetzung eine Schmelze bilden. Hierdurch war die Homogenität der Präparate gesichert, und außerdem konnten trotz der niederen Glühtemperatur scharfe Röntgendiagramme erhalten werden.

Nur bei Präparaten mit mehr als 10 Atomprozent Sm zeigten die Debye-Scherrer-Aufnahmen schwach die stärksten Reflexe einer zweiten Phase. Demnach sind (bei 700°C) bis zu 8 Atomprozent Sm im SrO-Gitter löslich.

Allerdings konnte die Löslichkeitsgrenze nicht durch einen Abbruch der Gitterkonstantenänderung bestimmt werden. Die Gitterkonstante des SrO-Gitters blieb beim Einbau von $\text{SmO}_{1,5}$ unverändert.

Diese Beobachtung läßt sich leicht verstehen, nimmt man beim Mischkristall $\text{SrO-SmO}_{1,5}$ ähnliche Verhältnisse an, wie sie bei der Phase $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ vorliegen. Analog der Rechnung von Seite 23 bis 29 wurde für den Mischkristall $\text{SrO-SmO}_{1,5}$ eine Gitterkonstantenrechnung durchgeführt. Die Rechnung zeigt, daß die Gitterkonstante des Wirtsgitters unverändert bleibt, wenn 58% der überschüssigen Anionen auf Zwischengitterplätzen untergebracht und 42% durch Kationenlücken ausgeglichen werden. Im Mischkristall $\text{SrO-SmO}_{1,5}$ besteht demnach ein Gleichgewicht zwischen Kationenlücken und Zwischengitteranionen, wie es auch bei der Mischphase $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ beobachtet wurde. Nur ist im Vergleich mit der letzteren Phase beim Mischkristall $\text{SrO-SmO}_{1,5}$ der Anteil der Kationenlücken um einen geringfügigen Betrag höher.

Dies war auch zu erwarten auf Grund der Rechnungen, die im Kapitel „Gitterenergetische Überlegungen“ (für die Mischphase $\text{SrO-ErO}_{1,5}$) beschrieben sind. Die energetischen Bedingungen im Sm-Mischkristall entsprechen denen im Er-Mischkristall vollkommen. Der einzige Unterschied besteht darin, daß wegen des größeren Raumbedarfs der Sm-Ionen die an diese angelagerten Zwischengitteranionen ein wenig instabiler sind als die mit Er-Ionen assoziierten.

Nach den Ausführungen von Seite 11—16 ist die beobachtete Löslichkeit von Sm im SrO-Gitter verständlich, da $\text{SmO}_{1,5}$ bei 700°C in der C-Modifikation kristallisiert.

Allerdings entsprechen die Linien der zweiten Phase nicht dem C-Typ. Die Reflexe konnten auch mit Hilfe der Hull'schen Kurven nicht indiziert werden. Es fällt jedoch auf, daß bei dem Diagramm der neuen Phase die meisten Linien sich zu Zweier- und Dreiergruppen zusammenfassen lassen und daß die $\sin^2\vartheta$ -Werte von Liniengruppen und Einzellinien in gleichmäßigem Abstand aufeinander folgen. Dies spricht dafür, daß die offenbar schwer indizierbare Phase ein deformiertes kubisches Gitter besitzt.

Das Auftreten dieser bisher unbekannten Sesquioxydphase läßt sich nur dadurch erklären, daß etwas SrO in das $\text{SmO}_{1,5}$ -Gitter eingebaut wird und dabei den neuen Gitteraufbau stabilisiert, wie auch beim ZrO_2 der Einbau von MgO einen Gitterumschlag bewirkt⁴⁷.

Offenbar ist in erster Linie die kubische C-Struktur befähigt, in Gegenwart von SrO die neue Phase zu bilden. Denn bei dem System $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ wurde das Auf-

treten dieser Phase ebenfalls beobachtet, während beim System $\text{SrO-LaO}_{1,5}$ die Röntgenreflexe der Sesquioxydphase dem A-Typ zuzuordnen sind.

b) Glühtemperatur 950° C

Die Untersuchung des Systems $\text{SrO-SmO}_{1,5}$ bei 950° C brachte keine eindeutige Entscheidung, ob Sm im SrO -Gitter löslich ist oder nicht.

Bei dieser Temperatur konnten die Oxalatgemische **an der Luft** zu Oxyden verglüht werden, da der Zersetzungsdruck von SrCO_3 schon bei 900° C 14,6 Torr⁸⁷ ausmacht. Die Dauer des Temperns betrug jeweils 24 Stunden. Diese Zeit schien auszureichen, da bei weiterem Tempern keine Veränderung der Röntgendiagramme festzustellen war.

Schon bei Sm-Zumischungen von nur 3 % zeigten die Röntgendiagramme neben den SrO -Reflexen deutlich die Linien einer zweiten Phase. Bei 950° C besteht demnach keine Löslichkeit des Sm im SrO -Gitter, oder sie ist zu gering, um röntgenographisch nachweisbar zu sein.

Wandelt man aber die Mischoxalate zunächst in Nitrate um, die dann thermisch zu Mischoxyden zersetzt und schließlich 18 Stunden bei 950° C getempert werden, so wird Samarium in das Strontiumoxydgitter eingebaut, wie sich röntgenographisch leicht nachweisen läßt.

Die beiden einander widersprechenden Versuchsergebnisse sind dadurch zu erklären, daß bei 950° C die „Hedvalltemperatur“ der SrO -Phase ($\sim 1500^\circ\text{C}$) noch längst nicht erreicht ist.

So kann das Tempern der Oxydmischungen bei 950° C nicht zur Bildung einer Mischphase führen, zumindest nicht innerhalb vernünftiger Versuchszeiten.

Bei der Zersetzung der Mischnitrate hingegen bildet sich der $\text{SrO-SmO}_{1,5}$ -Mischkristall aus der Nitratschmelze und damit unterhalb 700° C. Das nachträgliche Tempern bei 950° C ändert nichts, da der einmal gebildete Mischkristall, selbst wenn er bei dieser Temperatur instabil wäre, sich nur extrem langsam zu entmischen vermag.

Auch die Ausführungen im Kapitel „Gittergeometrische Überlegungen“ können nichts darüber aussagen, ob bei dieser Temperatur eine Löslichkeit von Sm im SrO -Gitter möglich sei.

Einerseits ist nach den Angaben von V. M. Goldschmidt¹⁵ der C-Typ bei 950° C nicht mehr stabil, es entstünde vielmehr die B-Struktur, die nach der im hiesigen Institut gebildeten Auffassung als eine metastabile Zwischenmodifikation zu betrachten ist, die manchmal infolge der Hemmung des Gitterumschlags vom C- in den A-Typ auftritt. Hiernach müßte bei 950° C der A-Typ stabil sein, und eine Mischkristallbildung wäre nicht zu erwarten.

Andererseits zeigten noch unveröffentlichte Untersuchungen von G. Brauer und R. Müller, daß der Umschlag vom C- in den B-Typ beim $\text{SmO}_{1,5}$ nur unvollständig

ist. Selbst nach tagelangem Tempern bei 1400°C (fast 700° über dem von Goldschmidt angegebenen Umwandlungspunkt) waren die Röntgenreflexe des C-Typs noch deutlich zu erkennen*. Röntgenaufnahmen von bei 950°C getemperten SmO_{1,5}-Proben zeigten lediglich die Linien des C-Typs, so daß der Einbau von Sm in das SrO-Gitter bei dieser Temperatur doch denkbar wäre.

c) Glühtemperatur 1400°C

Um die Schwierigkeit der unvollkommenen Gleichgewichtseinstellung zu umgehen und zu eindeutigen Ergebnissen zu gelangen, wie weit SmO_{1,5}, das im B-Typ kristallisiert, in SrO löslich ist, wurden mehrere Oxydmischungen 12 Stunden bei 1400°C getempert. Die Röntgenaufnahmen zeigten, daß so maximal 8 Atomprozent Sm in das SrO-Gitter eingebaut werden.

Der bei dieser Temperatur entstehende Mischkristall unterscheidet sich jedoch von dem bei 700°C erhaltenen durch eine kleinere Gitterkonstante. Die Kontraktion des Wirtsgitters beträgt bis zu 0,14%**.

Aus der beobachteten Gitterkontraktion wurde der Schluß gezogen, bei dieser hohen Temperatur würde Sm in einem anderen Bindungszustand als bei 700°C im SrO-Gitter aufgenommen, und es war naheliegend, anzunehmen, das bei 1400°C eingebaute Sm sei zweiwertig, da im SrO-Gitter die Form SmO stabilisiert wird.

Nimmt man an, das Sm²⁺-Ion habe den gleichen Ionenradius wie das Eu²⁺, dessen Radius aus den von W. Klemm und H. Senff⁸⁸ dargestellten Verbindungen EuS, EuSe und EuTe abgeleitet werden kann, so errechnet man für den Mischkristall Sr_{0,82}Sm_{0,08}O eine Gitterkontraktion von (—) 0,09%. Die beobachtete Kontraktion von (—) 0,14% spricht demnach für den Einbau von Sm in der zweiwertigen Form. Daß die beobachtete Kontraktion um eine Kleinigkeit stärker ausfällt als die Rechnung verlangt (die Differenz fällt beinahe in den Fehlerbereich), läßt sich durch das Auftreten zusätzlicher Bindungen verstehen, wie sie auf den Seiten 66 bis 68 beschrieben sind.

Geht man bei der Gitterkonstantenrechnung von einer Phase aus, die F. H. Ellinger und W. H. Zachariasen⁸⁹ als SmO deuteten, so stimmt die berechnete Gitterkonstante vollkommen mit der bei der Mischphase SrO-SmO beobachteten überein***.

Tatsächlich konnte gezeigt werden, daß mit 10 Atomprozent Sm versetztes SrO durch Tempern bei 1400°C einen Glühverlust erfährt, der auf eine Reduktion von 8 Atomprozent Sm (berechnet auf 100% Gesamt oxyd) schließen läßt.

Wenn der beobachtete Glühverlust auf der Reduktion von Samarium beruhte, so mußte er durch Reoxydation des Sm rückgängig zu machen sein. Es zeigte

* Die Unvollständigkeit des Gitterumschlags läßt auch verstehen, daß beim System SrO-SmO_{1,5} bei Glühtemperaturen bis zu 1400°C die neue Sesquioxydphase beobachtet wurde.

** Die Gitterkonstante der bei 700°C dargestellten Mischphase ist gleich der des reinen SrO.

*** Die zitierte Phase wird ausführlicher auf Seite 64 erwähnt.

sich jedoch, daß die Reoxydation (ebenso wie die CO_2 -Aufnahme) nur sehr langsam erfolgte, da die SrO-Kristalle zu einem festen Kuchen zusammengesintert waren.

Um die Reoxydation zu beschleunigen, wurde das SrO-Gitter durch Anfeuchten zerstört und das gebildete Hydroxyd bei 900°C wieder zum Oxyd verglüht, wobei auf Erreichung der Gewichtskonstanz geachtet werden mußte. Die beobachtete Gewichtszunahme, die immer etwas niedriger ausfiel als der beobachtete Glühverlust*, ließ im Mittel auf 6 Atomprozent zweiwertiges Samarium schließen (100 % gleich Gesamttoxyd).

Somit war der Erweis erbracht, daß Samarium als zweiwertiges Ion in das SrO-Gitter eingebaut wird, wenn man es als Sesquioxyd, mit SrO vermischt, bei 1400°C tempert. Die Reduktion des Sesquioxydes erfolgt trotz der stark oxydierenden Atmosphäre durch die hohe Temperatur und durch die Stabilisierung der Form SmO im SrO-Gitter. Dies erscheint um so erstaunlicher, als W. Klemm und H. Senff⁸⁸ die Reduktion von $\text{SmO}_{1,5}$ mit Wasserstoff selbst bei 1300°C nicht gelang, noch die des sicher leichter reduzierbaren $\text{EuO}_{1,5}$.

In der Literatur findet sich meines Wissens nur ein einziger Hinweis auf die Existenz der Phase SmO. F. H. Ellinger und W. H. Zachariasen⁸⁹ deuteten auf Grund röntgenographischer Daten ein bei der Herstellung von Sm-Metall auftretendes Nebenprodukt als SmO. Allerdings wurden von dieser im Steinsalztyp kristallisierenden Phase keinerlei Analysen durchgeführt, so daß auch an andere einfache SmX-Verbindungen, z. B. SmN , gedacht werden kann.

C. Über die Wertigkeit von Lanthaniden im SrS-Gitter

1. Diskussion und Deutung in der Literatur beschriebener Versuchsergebnisse

Die Löslichkeit von Seltenerdsulfiden im SrS-Gitter wurde von H. L. Yakel, E. Banks und R. Ward⁹¹ mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen untersucht. Bei diesen Versuchen zeigte sich eine starke Verschiebung der Löslichkeitsgrenze, je nachdem ob die Mischproben unter reinem Stickstoff oder unter Schwefelwasserstoff getempert waren. Die geringere Löslichkeit bei den in Stickstoffatmosphäre getemperten Proben erklären E. Banks und R. Ward⁹² mit der Aufnahme kleiner Mengen Sauerstoff durch die Mischproben, verursacht durch den trotz guter Trocknung dem Stickstoff verbleibenden Wasserdampfgehalt. In einer H_2S -Atmosphäre bleiben letzte Spuren Wasserdampf unschädlich, da das Gleichgewicht $\text{H}_2\text{S} + \text{SrO} = \text{H}_2\text{O} + \text{SrS}$ stark nach rechts verschoben ist.

Diese Deutung wird durch eine parallele Erscheinung bei den reinen Seltenerdsulfiden verständlich. E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles und N. Lofgren⁹³ beobachteten, daß beim Tempern von Seltenerdsulfiden geringste

* Die Differenz zwischen Glühverlust und Gewichtszunahme dürfte in erster Linie auf der Sublimation von SrO^{90} beim Tempern beruhen, wie auch auf den unvermeidlichen geringen Substanzverlusten, die infolge der heftigen Reaktion beim Anfeuchten des SrO-Kuchens auftraten.

Feuchtigkeitsspuren den Umschlag des kubischen Gitters in ein sehr kompliziertes niedersymmetrisches Gitter herbeiführen. Diese Beobachtungen wurden von E. Banks, K. F. Stripp, H. W. Newkirk und R. Ward⁹⁴ wie auch durch eigene im hiesigen Institut durchgeführte Experimente bestätigt.

Als andere Deutung (die von den genannten Autoren nicht in Betracht gezogen wird) wäre denkbar, daß umgekehrt die Bildung von Strontiumpolysulfid die Löslichkeitserhöhung bei den unter H_2S getemperten Proben hervorruft. Nach eigenen Versuchen (siehe Seite 85) setzt die Bildung von Polysulfid bei 1000°C ein, und bei den von den Amerikanern beschriebenen Experimenten sind die Mischproben bei 1000°C einmal unter H_2S und einmal unter N_2 getempert worden.

In der Tabelle 34 werden die von H. L. Yakel, E. Banks und R. Ward⁹¹ beobachteten Löslichkeitsgrenzen der unter H_2S getemperten Sulfidproben aufgeführt. Auffallend ist die ungemein hohe Löslichkeit von Nd und besonders Sm. Diese deutet darauf hin, daß beim Einbau von Lanthaniden in das SrS -Gitter ihre Fähigkeit, zweiwertig aufzutreten, eine Rolle spielt.

eingebaute Selten Erden	Löslichkeitsgrenze in Atomprozent
La	15,8%
Ce	10,1%
Pr	16,0%
Nd	45,0%
Sm	54,0%
Gd	11,6%

Tabelle 34.

Diese Möglichkeit wird von den amerikanischen Autoren wegen der von ihnen beobachteten starken Kontraktion des Wirtsgitters bei der Mischkristallbildung bezweifelt. Nach L. Pauling⁹⁵ haben die untersuchten Lanthaniden als zweiwertige Ionen praktisch den gleichen Ionenradius wie das Sr^{2+} -Ion, während sie als dreiwertige Ionen kleiner sind. So müßte beim Einbau zweiwertiger Lanthaniden die Gitterkonstante des SrS -Gitters praktisch unverändert bleiben. In der beobachteten Gitterkontraktion sehen die genannten Autoren daher den Beweis dafür, daß die Lanthaniden als dreiwertige Ionen in das SrS -Gitter eingebaut werden.

Eine Gitterkonstantenrechnung, wie sie auf den Seiten 23 bis 29 beschrieben ist, zeigt jedoch, daß z. B. beim Einbau von 10 Atomprozent Cer als Sesquisulfid nur eine Kontraktion des SrS -Gitters von $\sim$ (—) 0,1% zu erwarten wäre. Dabei beträgt die tatsächlich gemessene Kontraktion (—) 0,65%*.

* Bei dieser Gitterkonstantenrechnung wird angenommen, daß die eingebauten Ce-Ionen die Sr-Ionen substituieren und daß die größere Ladung der Ce-Ionen durch Kationenlücken ausgeglichen ist. Bei Annahme von Zwischengitterionen würde man eine Gitteraufweitung errechnen.

Nimmt man dagegen an, das in das SrS-Gitter eingebaute Cer würde dort einen ähnlichen Bindungszustand einnehmen wie in dem von E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles und N. Lofgren⁹³ dargestellten und von W. H. Zachariasen⁹⁶ röntgenographisch untersuchten CeS-Kristall, so entspricht die interpolierte* Gitterkontraktion von $\sim$ (—) 0,5 % viel besser dem beobachteten Wert.

Es ergeben sich so zwei grundsätzlich zu diskutierende Fragen. Erstens: Wie muß man sich den Bindungszustand im CeS-Gitter vorstellen? Und zweitens: Wäre ein solcher Bindungszustand auch im SrS-SES-Mischkristall möglich? **

In einem CeS-Kristall ist das Cer nicht als rein zweiwertig aufzufassen. Die Ceratome bilden hier durch Abgabe ihrer $6s^2$ -Elektronen an die Schwefelatome zweifach positiv geladene Kationen, die mit ihren Valenzelektronen $5d^1$ zusätzliche metallische Bindungen eingehen. Diese Auffassung wurde sowohl durch magnetische als auch durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt⁹³.

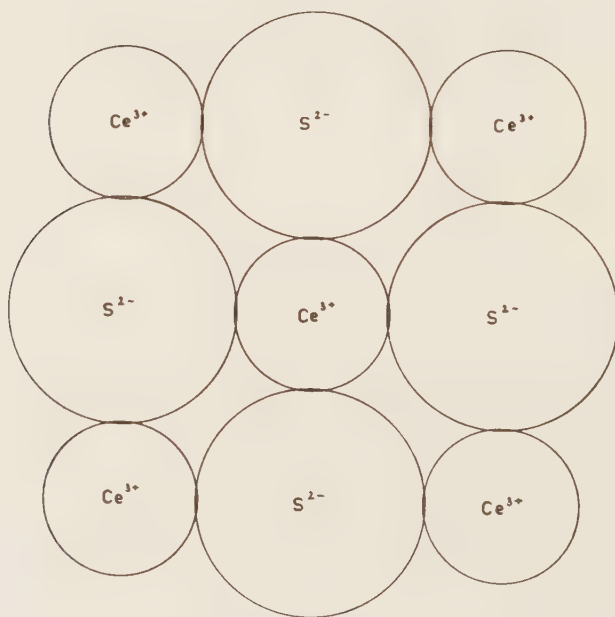


Abbildung 35.

* Die Gitterkontraktion von (—) 0,5 % errechnet sich unter der stark vereinfachenden Annahme, die Gitterkonstante des SrS-Gitters müßte sich beim Einbau von CeS linear mit der gelösten Phase ändern, und diese Änderung verlief dergestalt, daß die Extrapolation auf 100% CeS die gemessene Gitterkonstante des CeS-Gitters ergibt.

** Das Symbol SE steht hier für ein beliebiges Seltenerdelement.

Nach E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley und N. Lofgren⁹⁷ wird diese metallische Bindung nur zwischen den Ce^{2+} -Ionen gebildet. Diese Ansicht scheint dem Verfasser unbegründet, da im CeS-Gitter der kürzeste Ce-Ce-Abstand um 40 % größer ist als der kürzeste Ce-S-Abstand (siehe Abbildung 35). Hierdurch müßte eine Bindung zwischen den Ce- und S-Ionen gegenüber einer Ce-Ce-Bindung stark begünstigt sein.

Um zeigen zu können, daß eine zusätzliche Bindung zwischen benachbarten Ce- und S-Ionen möglich ist, seien zwei derartige Ionen aus dem CeS-Gitter herausgegriffen. Zwischen diesen ist eine Einelektronenbindung denkbar durch Resonanz zwischen folgenden als rein **formal** zu betrachtenden Zuständen: Beim ersten verbleibt das dritte Valenzelektron beim Ce-Ion und besetzt hier eine 5d-Bahn. Damit sind sowohl das Ce- als auch das S-Ion zweifach geladen. Beim zweiten wechselt das dritte Valenzelektron des Cers zum Schwefel über und besetzt hier eine 3d-Bahn. Damit sind beide Ionen dreifach geladen.

Eine gewisse Denkschwierigkeit mag darin bestehen, daß bei dieser Resonanz dem Schwefel eine höhere negative Wertigkeit als 2 — zugewiesen wird, im Gegensatz zu der von Lewis aufgestellten Oktettregel. Und diese ist fast zum Axiom der Chemie geworden, wenngleich Verbindungen vom Typ SF_6 wohlbekannt sind.

Aber die Annahme eines positiv zweiwertigen Cers widerspricht der Oktettregel ebenso wie die Annahme eines negativ dreiwertigen Schwefels. Und durch die Formel CeS wird man gezwungen, dem Schwefel und dem Cer in dieser Verbindung numerisch die gleiche Wertigkeit zuzusprechen, die somit bei beiden zwischen 2 und 3 liegen muß.

Die Denkschwierigkeit ist nicht zu umgehen. Man kann sie nur verschleiern, indem man sagt, die 5d-Elektronen bildeten ein Elektronengas, wobei verschwiegen wird, daß sämtliche Ionen im CeS-Gitter an diesem Elektronengas anteilig werden. Und eben durch dieses Anteiligwerden treten die zwischen 2 und 3 liegenden Wertigkeiten beim Schwefel und Cer auf.

Kann die betrachtete Resonanz wirklich eine stabile Einelektronenbindung hervorrufen? Die Voraussetzung hierfür wäre, daß die beiden in Resonanz tretenden Zustände praktisch dieselbe Energie besitzen. Nun besetzt das an der Bindung beteiligte Elektron einmal eine 5d- und einmal eine 3d-Bahn. Daher sollte man annehmen, es hätte als 5d-Elektron eine viel höhere Energie als in der 3d-Bahn. Aber durch die entgegengesetzte Ladung der beiden Ionen wird diese Energiedifferenz aufgehoben. Die negative Ladung des S-Ions erhöht die Energie seiner Elektronen, während die positive Ladung des Ce-Ions die Energie seiner Elektronen erniedrigt. Daß so die beiden Zustände, deren Resonanz hier in Betracht gezogen wird, tatsächlich eine ähnliche Energie besitzen, ersieht man am besten aus der Vergleichbarkeit ihrer Elektronegativität⁹⁸. Nach L. Pauling⁷⁸ beträgt die Elektronegativität für das Ce^{3+} -Ion 1,9 und die für das S^{2-} -Ion 2,0.

Allerdings kann die Elektronegativität des Cers aus der Pauling'schen Elektronegativitätsskala nicht direkt abgelesen werden, da die Lanthaniden in ihr nicht enthalten

sind. Der oben angegebene Wert für das Ce^{3+} -Ion ist aus den Elektronegativitäten der Nachbarelemente abgeschätzt.

W. Gordy⁹⁹ stellte 1946 eine erweiterte Elektronegativitätsskala auf, in der auch Lanthan aufgeführt wird. Nach dieser neueren Skala beträgt die Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem La^{3+} - und dem S^{2-} -Ion 0,3. Der Unterschied ist also stärker als der oben angegebene. Aber sowohl aus den chemischen Eigenschaften der Lanthaniden als auch aus den von Gordy und neuerdings von Sanderson¹⁰⁰ aufgestellten Elektronegativitätsformeln geht hervor, daß die Elektronegativität innerhalb der Lanthanidenreihe mit steigender Ordnungszahl zunimmt. Demnach dürfte das Sm^{3+} -Ion nahezu die gleiche Elektronegativität wie das S^{2-} -Ion besitzen, was zum Teil die hohe Löslichkeit des Sm im SrS-Gitter verständlich macht.

Schließlich muß noch diskutiert werden, ob die Einelektronenbindung zwischen den Ce- und S-Ionen der Elektronenpaarbindung zwischen den Ce-Ionen überhaupt vergleichbar sein kann. Ist man doch zunächst geneigt, der Elektronenpaarbindung grundsätzlich die größere Festigkeit zuzubilligen. Aber hier bliebe zu bedenken, daß im CeS-Gitter ein Ce-Ion mit 6 S-Ionen in unmittelbarer Berührung steht, während es 12 nächste Ce-Nachbarn besitzt. Daher wird die Elektronenpaarbindung auf doppelt so viele Bindungsmöglichkeiten verteilt wie die Einelektronenbindung, und die durchschnittliche Elektronendichte pro Bindung ist bei beiden zur Diskussion stehenden Bindungsarten $1/6$. Und nach L. Pauling¹⁰¹ wird die Bindungsstärke (außer vom Atomabstand) eben durch diesen Quotienten bestimmt*.

Somit dürfte wahrscheinlich gemacht sein, daß im CeS-Gitter die Einelektronenbindung zwischen den Ce- und S-Ionen gegenüber der Elektronenpaarbindung zwischen den Ce-Ionen wegen des kürzeren Ionenabstandes begünstigt ist. Entsprechend der Pauling'schen Theorie der metallischen Bindung¹⁰⁵ fluktuiert (to pivot) die Einelektronenbindung zwischen den verschiedenen Bindungsmöglichkeiten. Hieraus erklärt sich die metallische Leitfähigkeit des CeS-Kristalls wie auch seine magnetischen Eigenschaften**.

Eine derartige fluktuierende Einelektronenbindung wäre auch in einem SrS-SES-Mischkristall denkbar. Ja, mit dieser Einelektronenbindung kann die Bildung isotypen Mischphasen der Form SrS-SES valenzmäßig erklärt werden.

Zwar ist zur Umwandlung $\text{SES}_{1,5}$ in SES Energie aufzuwenden, da die Reduktion der Sesquisulfide zur zweiwertigen Form mehr Energie erfordert als durch die zusätzliche Einelektronenbindung an Energie gewonnen wird¹⁰³. Aber bei der Mischkristallbildung würde dieser Energieaufwand durch den Gewinn von Gitterenergie ausgeglichen. Denn zur Bildung einer heterotypen Mischphase $\text{SrS-SES}_{1,5}$ müßte wesentlich mehr Lösungsenergie aufgebracht werden als zur Bildung eines isotypen Mischkristalls vom Typ SrS-SES***.

* Dies folgt auch aus der Tatsache, daß die Bindungsenergie im H_2 -Molekül mit 102,6 kcal pro Mol¹⁰² knapp doppelt so groß ist wie im H^+ -Ion, bei dem sie 60,9 kcal pro Mol beträgt^{103, 104}.

** Diese Bindungsart erinnert stark an die von Rundle¹⁰⁶ vorgeschlagene Bindung in den sogenannten Einlagerungsstrukturen.

*** Siehe auch Diskussion auf Seite 11.

Die Annahme des isotypen Einbaus der Lanthaniden in das SrS-Gitter, wobei die überschüssigen Valenzelektronen der eingebauten Seltenerdionen Einelektronenbindungen bilden sollen, würde sehr gut die von E. Banks und R. Ward⁹² gemessene Leitfähigkeit des Mischkristalls SrS-CeS_x erklären. Die metallische Leitfähigkeit des CeS kann hier erst bei hohen SE-Konzentrationen in Erscheinung treten, da bei niederen Konzentrationen gewissermaßen „metallische Inseln“ durch größere Bezirke von reinem SrS getrennt bleiben.

Obendrein fände durch die diskutierte Einelektronenbindung die Gitterkontraktion des SrS-Gitters beim Einbau von Lanthaniden eine befriedigende Erklärung.

Und schließlich kann dieser Bindungsvorschlag auch die abnorm hohe Löslichkeit von Nd und besonders von Sm (im SrS-Gitter) verständlich machen*. Beim Samarium muß das Energieniveau der „metallischen“ 5d-Bahn praktisch gleich hoch sein wie das der reinen Atombahn 4f. Dies folgt eindeutig aus magnetischen Messungen von W. Klemm und H. Bommer¹⁰⁷, die zeigten, daß im metallischen Samarium ein Teil der Atomrümpfe als Sm³⁺ und ein Teil als Sm²⁺ vorliegt. So ist bei einem in das SrS-Gitter eingebauten Sm-Ion nicht nur eine Resonanz zwischen zwei, sondern zwischen drei formalen Grenzzuständen denkbar. Das dritte Valenzelektron mag ein 3d-Niveau von einem benachbarten S-Ion besetzen, ebenso wie eine Bindungsbahn 5d des Sm-Ions, und schließlich kann es sich in einer Atombahn 4f dieses Ions befinden. Und mit der Zahl der möglichen Grenzzustände wächst die Resonanzenergie. Dadurch muß der Einbau von SmS in das SrS-Gitter weniger Energie benötigen, was die hohe Löslichkeit von Sm im SrS erklärt.

Auffallend ist nun, daß dieser Resonanzeffekt offenbar auch beim Neodym — wenn auch weniger stark wie beim Sm — wirksam wird, obwohl man dem Nd die Fähigkeit, zweiwertig aufzutreten, im allgemeinen abspricht.

Die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in den diskutierten Sulfiden und Mischsulfiden lassen es jedoch verständlich erscheinen, daß hier die Wertigkeitstendenzen der Lanthaniden in ihren feineren Abstufungen etwas verschoben sind gegenüber denen, die sich aus den Eigenschaften der Seltenerdchloride ableiten¹⁰⁸. Als Sulfid steht so das Nd dem benachbarten** Sm näher als dem Pr, während es als Chlorid und in anderen Verbindungen eher dem Praseodym ähnelt.

2. Gittergeometrischer Vergleich

Nach den Ausführungen von Seite 10-11 müßte es möglich sein, durch einen Vergleich der Kristallstrukturen von CeS_{1,5} und SrS Auskunft darüber zu erhalten, ob eine starke Löslichkeit von Sesquisulfiden der Lanthaniden im SrS-Gitter überhaupt denkbar ist. Daher sollen die beiden Gitter hier gegenübergestellt werden.

* Vergleiche auch die Diskussion über die Elektronegativitäten von Seite 68.

** Sofern man von dem wegen seiner kurzen Halbwertszeit nicht faßbaren Pm absieht.

Das Röntgendiagramm von $\text{CeS}_{1,5}$ konnte W. H. Zachariasen¹⁰⁹ kubisch indizieren. Nach dem Strukturvorschlag von Zachariasen befinden sich im Elementarwürfel, dessen Kantenlänge 8,617 kX beträgt, 16 Schwefellagen und 12 Cerlagen. Die letzteren sind statistisch von $10^{2/3}$ Ce-Ionen besetzt, die im Durchschnitt auf jede Elementarzelle entfallen.

Um den Strukturvergleich zu ermöglichen, muß man dies komplizierte $\text{CeS}_{1,5}$ -Gitter zunächst in eine anschaulich darstellbare Form bringen. Durch relativ kleine Verschiebungen der Punktlagen können die Ce- und S-Ionen zu Netzebenen gleichartiger Ionen zusammengefaßt werden, die eine Raumdiagonale des Elementarwürfels zur Normale haben. Dies zeigen die nachfolgenden Tabellen und Abbildungen.

In der Tabelle 36 sind die ursprünglichen Ce-Lagen, ihre Verschiebungen und schließlich die idealisierten Punktlagen aufgeführt.

Ursprüngliche Punktlage	Verschiebung	Idealisierte Punktlage
$\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{3}x - \frac{1}{8}, \frac{2}{3}\bar{x}, \frac{1}{3}x;$	$\frac{1}{4} + \frac{1}{3}x, \frac{2}{3}\bar{x}, \frac{1}{4} + \frac{1}{3}x;$
$\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0;$	$\frac{1}{3}x, \frac{1}{3}x - \frac{1}{8}, \frac{2}{3}\bar{x};$	$\frac{1}{4} + \frac{1}{3}x, \frac{1}{4} + \frac{1}{3}x, \frac{2}{3}\bar{x};$
$0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8};$	$\frac{2}{3}\bar{x}, \frac{1}{3}x, \frac{1}{3}x - \frac{1}{8};$	$\frac{2}{3}\bar{x}, \frac{1}{4} + \frac{1}{3}x, \frac{1}{4} + \frac{1}{3}x;$
$\frac{1}{8}, 0, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{8} + x, 0, \bar{x};$	$\frac{1}{4} + x, 0, \frac{3}{4} - x;$
$\frac{3}{4}, \frac{1}{8}, 0;$	$\bar{x}, \frac{1}{8} + x, 0;$	$\frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + x, 0;$
$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8};$	$0, \bar{x}, \frac{1}{8} + x;$	$0, \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + x;$
$\frac{7}{8}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{8}, x - \frac{1}{4}, \bar{x};$	$0, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} - x;$
$\frac{3}{4}, \frac{7}{8}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, \frac{1}{8}, x - \frac{1}{4};$	$\frac{3}{4} - x, 0, \frac{1}{4} - x;$
$\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{7}{8};$	$x - \frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} - x, 0;$
$\frac{5}{8}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{6}\bar{x}, \frac{1}{8} - \frac{1}{6}x, \frac{1}{3}x;$	$\frac{5}{8} - \frac{1}{6}x, \frac{5}{8} - \frac{1}{6}x, \frac{1}{4} - \frac{1}{3}x;$
$\frac{1}{4}, \frac{5}{8}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{3}x, \frac{1}{6}\bar{x}, \frac{1}{8} - \frac{1}{6}x;$	$\frac{1}{4} + \frac{1}{3}x, \frac{5}{8} - \frac{1}{6}x, \frac{5}{8} - \frac{1}{6}x;$
$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8};$	$\frac{1}{8} - \frac{1}{6}x, \frac{1}{3}x, \frac{1}{6}\bar{x};$	$\frac{5}{8} - \frac{1}{6}x, \frac{1}{4} + \frac{1}{3}x, \frac{5}{8} - \frac{1}{6}x;$

Tabelle 36*.

* x ist der Parameter der S-Lagen und beträgt $\frac{1}{12}$.

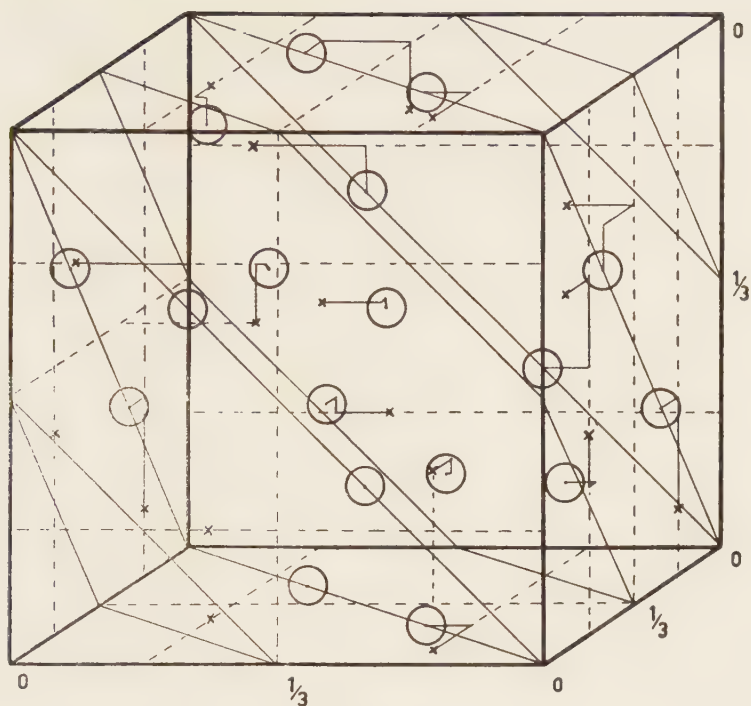


Abbildung 37.

Die Abbildung 37 veranschaulicht die Verrückungen der Ce-Ionen. Auch werden hier die Netzebenen, die die idealisierten Ce-Lagen bilden, angedeutet.

Den Bau der Ce-Netzebenen macht die Abbildung 38 deutlich. Im idealisierten Gitter wechseln die beiden Netzebenenarten Ce_0 und $Ce_{1/3}$ einander ab.

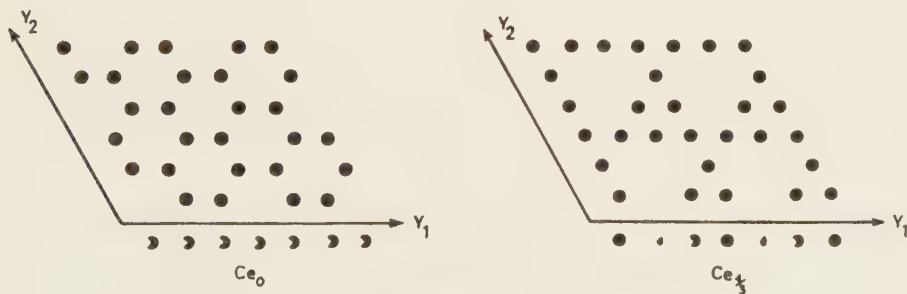


Abbildung 38.

Ursprüngliche Punktlage	Verschiebung	Idealisierte Punktlage
$x, x, x;$	$0, 0, 0;$	$x, x, x;$
$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x;$	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{x};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$
$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x;$	$0, 0, 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$
$\frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + x;$	$x, x, x;$	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{x};$
$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \bar{x};$	$0, 2\bar{x}, 0;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \bar{x};$
$\frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - x;$	$x, x, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + x;$
$x, \bar{x}, \frac{1}{2} - x;$	$2\bar{x}, 0, 0;$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2} - x;$
$\frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{3}\bar{x}, \frac{1}{3}\bar{x}, \frac{5}{3}\bar{x};$	$\frac{1}{4} - \frac{2}{3}x, \frac{3}{4} - \frac{4}{3}x, \frac{1}{4} + \frac{2}{3}x;$
$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x;$	$0, 0, 2\bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4};$
$\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - x;$	$\bar{x}, x, x;$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{1}{4};$
$\frac{1}{2} - x, x, \bar{x};$	$0, 2\bar{x}, 0;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \bar{x};$
$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{5}{3}x, \frac{1}{3}\bar{x}, \frac{1}{3}\bar{x};$	$\frac{1}{4} + \frac{2}{3}x, \frac{1}{4} + \frac{2}{3}x, \frac{3}{4} - \frac{4}{3}x;$
$\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$	$2\bar{x}, 0, 0;$	$\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$
$\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + x;$	$x, \bar{x}, x;$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2} + x, \bar{x};$
$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, x;$	$0, 0, 2\bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \bar{x};$
$\frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{3}\bar{x}, \frac{5}{3}x, \frac{1}{3}\bar{x};$	$\frac{3}{4} - \frac{4}{3}x, \frac{1}{4} + \frac{2}{3}x, \frac{1}{4} + \frac{2}{3}x;$

Tabelle 39.

Die Tabelle 39 und die Abbildung 40 zeigen die Idealisierung des S-Teilgitters. Dabei ist in der Abbildung 40 der Elementarwürfel um $\frac{1}{12}$ der Raumdiagonalen verschoben, d. h. den Koordinaten der in dieser Abbildung eingezeichneten Punktlagen muß man jeweils x, x, x zuzählen.

Wie die durch die Verrückungen gebildeten S-Netzebenen gebaut sind, gibt die Abbildung 41 wieder.

Das so idealisierte $\text{CeS}_{1,5}$ -Gitter ist zum Vergleich mit dem SrS -Gitter deshalb besonders geeignet, da sich auch beim Strontiumsulfid (Steinsalzgitter) alle Punktlagen zu Sr- und S-Netzebenen zusammenfassen lassen, deren Normalen

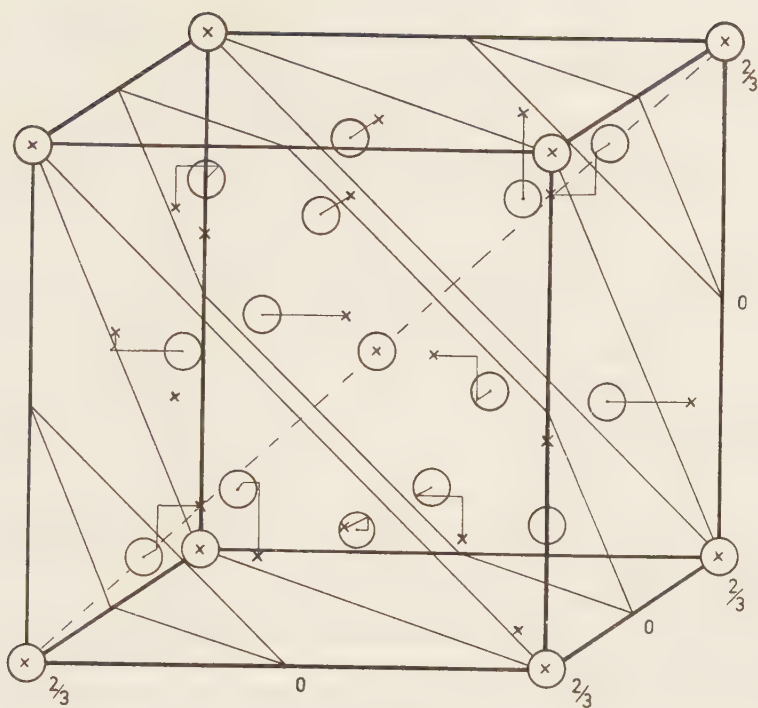


Abbildung 40.

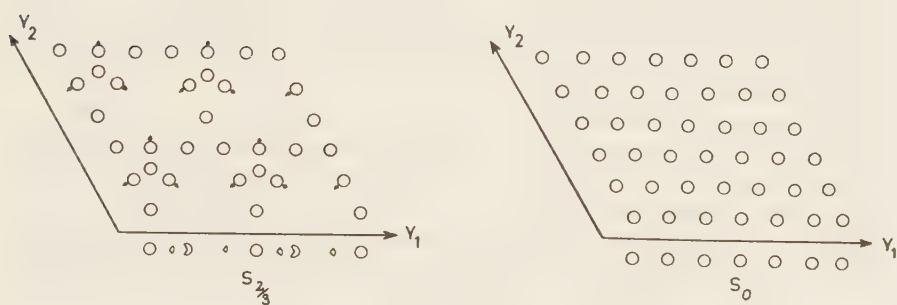
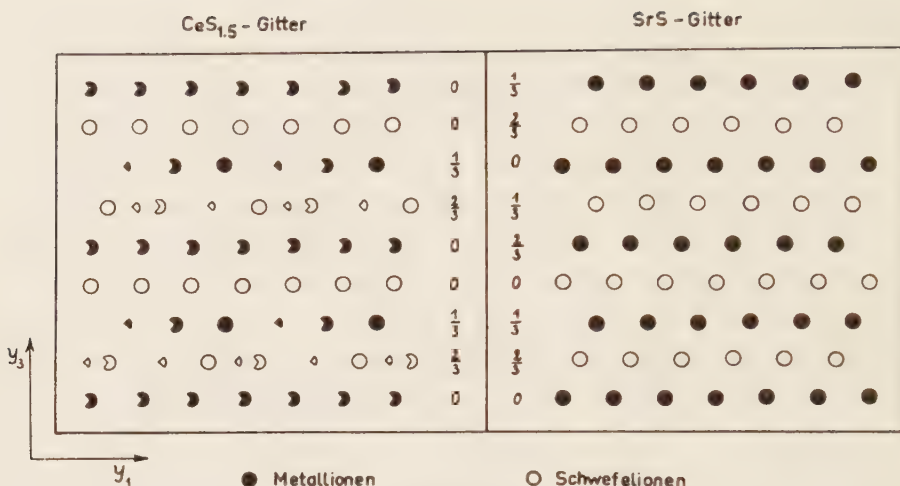


Abbildung 41.

die Raumdiagonalen des Elementarwürfels sind (vergleiche Seite 13). Dabei zeigen die Sr- und S-Netzebenen sämtlich eine hexagonal dichteste Packung wie die S_0 -Schichten im $CeS_{1,5}$ -Kristall (siehe Abbildung 41).

Für den Gittervergleich ist es zweckmäßig, sowohl das $CeS_{1,5}$ - als auch das SrS-Gitter in der hexagonalen Aufstellung darzustellen und jeweils die a-Achsen



$\frac{1}{3} \cdot a$ in Richtung von y_1 und ebenfalls $\frac{1}{3} \cdot a$ gegen die Richtung von y_2 . Entsprechend verschiebt sich das übernächste Schichtpaket jeweils um $\frac{2}{3} \cdot a$, und so geht es weiter durch den gesamten Kristall.

Nach den Ausführungen von Seite 10 und 11 ist für die heterotype Mischkristallbildung nicht nur ein vergleichbarer Kristallbau der Mischkristallpartner entscheidend, sondern auch ähnliche Abmessungen vergleichbarer Zellen in beiden Gittern.

Und obwohl die Ionenradien von Ce^{3+} (1,18 kX) und Sr^{2+} (1,27 kX) nicht übermäßig differieren, weichen die Größenverhältnisse im $\text{CeS}_{1,5}$ - und im SrS -Gitter stark voneinander ab. In der hexagonalen Aufstellung sind die a -Achsen des SrS -Gitters zwar nur 4,4 % länger als die vom $\text{CeS}_{1,5}$, aber bei den c -Achsen beträgt der Unterschied 39,9 %.

Man erkennt, daß sich eine feste Lösung von $\text{CeS}_{1,5}$ im SrS -Gitter kaum bilden wird. Erstens wäre dazu eine erhebliche Verzerrung der $\text{S}_{2/3}$ -Schichten des $\text{CeS}_{1,5}$ -Kristalls nötig (siehe Abbildung 42), und zweitens müßte die c -Achse des $\text{CeS}_{1,5}$ -Gitters stark gedehnt werden.

Nur wegen der leichten Polarisierbarkeit der S-Ionen ist entsprechend den Überlegungen von Y. Haven¹⁴ vielleicht eine geringe Löslichkeit von $\text{CeS}_{1,5}$ im SrS -Gitter möglich. Aber diese Löslichkeit dürfte 1 % kaum überschreiten.

Da nach W. H. Zachariasen¹⁰⁹ auch die Sesquisulfide von Lanthan und den dem Cer nachfolgenden Lanthaniden die $\text{CeS}_{1,5}$ -Struktur besitzen*, stehen die vorangehenden Überlegungen im stärksten Gegensatz zu der Auffassung von H. L. Yakel, E. Banks und R. Ward⁹¹, die den von ihnen beobachteten Einbau von Lanthaniden ins Strontiumsulfidgitter als Einbau von Sesquisulfiden deuten. Dieser Widerspruch kann jedoch aufgehoben werden, faßt man entsprechend den Überlegungen im vorangehenden Kapitel die von den Amerikanern dargestellten Mischkristalle als isotype Mischphasen der Form SrS-SES auf.

3. Experimentelles

a) Arbeitsmethode

Es blieb als Aufgabe, die in den beiden vorangehenden Kapiteln theoretisch abgeleitete Forderung, der Einbau von Lanthaniden in das SrS -Gitter sei als die Bildung einer isotypen Mischphase der Form SrS-SES aufzufassen, experimentell zu überprüfen. Dies läßt sich nur durchführen, indem man die von H. L. Yakel, E. Banks und R. Ward⁹¹ beschriebenen Mischkristalle sauber analysiert.

Die genannten Autoren haben abgewogene Mengen von SrS und jeweils einem Selten-erdsulfid im Mörser gemischt** und dann mit einem Zusatz von 12 % LiF als Flußmittel eine Stunde bei 1000°C getempert. Die Mischsulfide wurden nur röntgenographisch

* Die Struktur von Lanthanesquisulfid wurde von Zachariasen röntgenographisch bestimmt, während die Aussage, daß die Sesquisulfide der dem Cer nachfolgenden Lanthaniden $\text{CeS}_{1,5}$ -Struktur besitzen, lediglich eine Annahme ist. Im Falle des Neodyms konnte diese Annahme bestätigt werden durch Röntgenaufnahmen von $\text{NdS}_{1,5}$, das im Laufe der vorgelegten Arbeit zum erstenmal sauerstofffrei dargestellt werden konnte.

** Ob Wägung und Mischung unter Luftausschluß erfolgte, ist nicht angegeben.

untersucht. Von den reinen Sesquisulfiden der Lanthaniden* werden Analyseergebnisse angegeben, während jegliche Angaben über den Reinheitsgrad und die Darstellungsart des Strontiumsulfides fehlen.

Um die Mischkristalle nicht in drei Stufen darzustellen (1. Darstellung von SrS , 2. Präparation von $\text{SES}_{1,5}$, 3. Tempern der Mischsulfide) und um die Schwierigkeit zu umgehen, die Partner unter Luftausschluß einwiegen und mischen zu müssen, wurde folgende Arbeitsmethode gewählt. Abgewogene und wohldefinierte Mischungen von Strontiumoxyd und einzelnen Seltenen Erden, nach dem auf Seite 17—18 beschriebenen Verfahren dargestellt, sollten direkt in Mischsulfide umgewandelt werden.

Zur Herstellung der Mischsulfide schien das Erhitzen der Oxyde im H_2S -Strom bestens geeignet. Einerseits wurde schon 1881 von Sabatier¹¹² SrS durch Erhitzen von Strontiumcarbonat im H_2S -Strom hergestellt, ein Verfahren, das sich auch in neuerer Zeit bewährt hat¹¹³. Andererseits stellten E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles und N. Lofgren⁹³ als erste sauerstoffreies $\text{CeS}_{1,5}$ ** dar, indem sie in einem mit Graphit ausgekleideten Ofen CeO_2 im H_2S -Strom erhitzen.

Ob die so dargestellten Mischkristalle der Zusammensetzung SrS-SES oder der Zusammensetzung $\text{SrS-SES}_{1,5}$ entsprechen, sollte einmal durch Wägen (unter Luftausschluß) und einmal durch analytische Bestimmung des Schwefelgehaltes festgestellt werden. Verglich man die nach beiden Bestimmungsmethoden ermittelten Werte, waren eventuelle Fehler leicht festzustellen.

b) Experimentelle Hilfsmittel

Apparatur

Die Trocknung von im Kipp'schen Apparat dargestelltem Schwefelwasserstoff ist nur unvollkommen durchführbar. Wegen der starken Ähnlichkeit von H_2S und H_2O wird Schwefelwasserstoff von allen Trocknungsmitteln mehr oder weniger stark adsorbiert, und in dem zu trocknenden Schwefelwasserstoffstrom erfolgt eine Art Eluierung des adsorbierten Wassers durch das Trockenmittel hindurch.

Die beste Trocknung besteht im Ausfrieren des Wassers durch Umkondensation des H_2S ¹¹¹. Aber auch bei dieser Trocknungsart verbleibt dem Schwefelwasserstoff ein Wassergehalt von 0,007 Torr, dem Dampfdruck des Eises beim Siedepunkt des Schwefelwasserstoffs¹¹⁴.

So blieb für die Darstellung von reinem und besonders trockenem H_2S nur die Synthese aus den vorher gut gereinigten Elementen¹¹⁵.

Die letzte Reinigung des Wasserstoffs von Sauerstoff und Wasserdampf erfolgte in der auf der linken Hälfte der Abbildung 43 schematisch dargestellten Apparatur. Diese war durch einen Polyäthylenschlauch über ein Strömungsmano-

* Die Seltenerdsulfide wurden von den Amerikanern nach dem von Muthmann und Stützel¹¹⁶ schon 1899 angegebenen Verfahren dargestellt, das auch von Klemm, Meisel und Vogel¹¹¹ beschrieben wird.

** Siehe Diskussion auf Seite 64.

meter und ein gut regulierbares Reduzierventil mit einer Stahlflasche verbunden, in der sich vorgereinigter Elektrolytwasserstoff befand (geliefert von der Chemischen Fabrik Griesheim, Frankfurt-Griesheim).

Die Gasreinigungsapparatur selber wie auch die gesamte übrige Apparatur enthielt keinerlei Schlauchverbindungen. Wo die Teile nicht direkt miteinander verschmolzen werden konnten, wurden Schliffe verwandt. Kittungen mit Pizein waren nur an wenigen Stellen notwendig.

Der Wasserstoffstrom passierte nach einem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Blasenähler ein 500 mm langes Rohr, das, mit Pd-Asbest* gefüllt, auf 500° C geheizt werden konnte. Diese Temperatur genügt, um die quantitative Verbrennung der letzten Spuren Sauerstoff zu katalysieren¹¹⁷.

Zur Trocknung wurde der Wasserstoff zunächst über wie üblich getrocknetes Silicagel geleitet. Dann kam ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes U-Rohr (gesamte Länge 800 mm), an das sich ein in zwei Schliffen drehbar gelagertes Rohr anschloß. Dieses Rohr, wiederum mit Silicagel beschickt, bestand aus Jenaer Glas, war isoliert und mit Heizdraht umwickelt, der es ermöglichte, vor jedem Versuch das Silicagel bei 180° C im Hochvakuum auszuheizen. Die Evakuierung erfolgte über eine Ausfrierfalle durch die Quecksilberdiffusionspumpe I. In das evakuierte Rohr konnte der Wasserstoff durch eine Kapillare wieder eingelassen werden, die ein allzu heftiges Einstromen des Gases verhinderte.

Weil der Wasserdampfdruck über extrem getrocknetem Silicagel niedriger ist als der des Trihydrats von Magnesiumperchlorat, war eine weitgehende Trocknung des Wasserstoffs beim Durchströmen dieses „Drehofens“ gewährleistet, besonders da dessen großes Volumen (2,5 l) ein langes Verweilen des Wasserstoffs erzwang. Durch Drehen des Rohres konnten außerdem immer neue aktive Oberflächen des Silicagels freigelegt werden.

Nachdem der Wasserstoff die gesamte Gasreinigungsapparatur passiert hatte, gelangte er in das für die Reaktion mit dem Schwefel vorgesehene, 800 mm lange Quarzrohr. In dieses wurde nach Abnahme der Schliffkappe K₁ hochreiner Schwefel in einem Supremax-Schiffchen eingeführt (siehe Abbildung 43).

Vorher war sublimierter Schwefel von der Firma E. Merck, Darmstadt, dreimal aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert und zur Entfernung von eingeschlossenen Gasen mehrmals unter strömendem Stickstoff zum Sieden gebracht worden. Bei überströmendem Stickstoff goß man den Schwefel in das Supremaxschiffchen und schob dies möglichst schnell in die Apparatur ein, wobei entgegenströmender Wasserstoff die Einbringung von Luft verhinderte. Zur letzten Reinigung wurde hier der Schwefel im Wasserstoffstrom mehrmals bis knapp unter seinen Siedepunkt erhitzt.

Um die Synthese der Elemente zu katalysieren, war der rechte Teil des Quarzrohres mit erbsengroßen Bimssteinstücken gefüllt, die auf 600° C geheizt werden konnten. Die Reinigung des Bimssteins erfolgte nach einer Vorschrift von

* Der Pd-Asbest wurde nach einer von P. Haas angegebenen Methode dargestellt¹¹⁶.

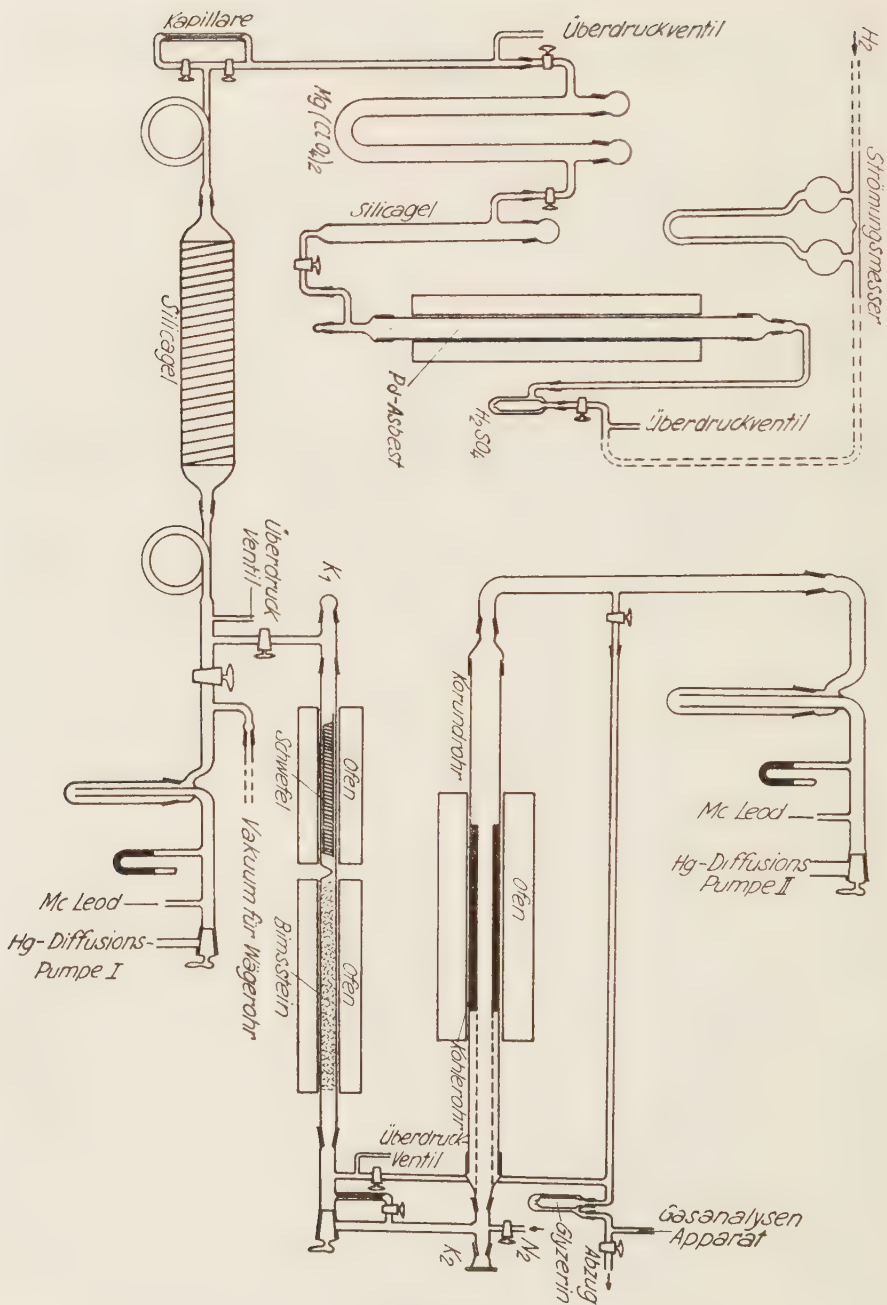


Abbildung 43.

A. Klemenc und O. Bankowski¹¹⁵. Hiernach mußten die Bimssteinstücke mit konzentrierter Salzsäure, dann mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorid- und Sulfatreaktion gekocht werden. Anschließend wurden sie unter Stickstoff ausgeglüht, in das Quarzrohr eingefüllt und in diesem nochmals im H₂-Strom ausgeheizt.

Die Synthese des Schwefelwasserstoffs scheiterte zunächst daran, daß der Wasserstoffstrom beim Überleiten über das Schwefelschiffchen nicht genügend mit Schwefeldampf zu sättigen war. Die Ursache hierfür kann nur der große Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten von Schwefel und Wasserstoff sein.

$$\frac{D_S}{D_H} = \frac{\sqrt{S_8}}{\sqrt{H_2}} = \frac{\sqrt{8 \cdot 32}}{\sqrt{2}} = \frac{16}{\sqrt{2}} = \underline{\underline{11,3}}$$

Wegen der gegenüber dem Wasserstoff um eine Größenordnung kleineren Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels hätte dieser bis fast an den Siedepunkt erhitzt werden müssen, damit genügend S₈ in den Bimssteinofen diffundierte. Dies erwies sich aber als gefährlich, weil dann durch einen atmosphärischen Druckabfall oder eine geringe Erhöhung der Netzspannung der Schwefel leicht zum Sieden kommen konnte. Dadurch diffundierte überschüssiger Schwefel durch das Katalysatorrohr, ohne reagieren zu können, und verstopfte die Apparatur. Und infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels machte sich das übermäßige Absieden erst so spät bemerkbar, daß der Fehler nicht rechtzeitig durch Abkühlen des Schwefelofens zu regulieren war.

Nach einigen vergeblichen Versuchen fand sich ein Weg, die oben geschilderte Schwierigkeit zu umgehen, indem man den Schwefelofen auf 430° C heizte und derart verschob, daß ein konstanter Strom von flüssigem Schwefel, der an der Wandung des Rohres kondensierte, durch die Verengung des Quarzrohres floß. Auf der anderen Seite verdampfte der Schwefel sofort wegen der höheren Temperatur des Katalysatorofens (600° C).

Durch den Spalt zwischen Schwefel- und Bimssteinofen konnte das Fließen des Schwefels gut beobachtet werden. Der Schwefelstrom wurde sicherheitshalber so reguliert, daß ein H₂-H₂S-Gemisch mit höchstens 40 Molprozent H₂S entstand. Zur Bestimmung des H₂S-Gehaltes genügte es, den Schwefelwasserstoff in einer Gasbestimmungsapparatur nach Orsat mit Kalilauge zu absorbieren.

Die Umsetzung der Oxyde mit dem Schwefelwasserstoff erfolgte in einem Korundrohr von der Firma Koppers, Essen (Länge 800 mm, lichte Weite 33 mm). Die von dieser Firma gelieferten Rohre mit recht SiO₂-haltigem Korund haben sich bei den durchgeführten Versuchen noch am ehesten bewährt. Sogenannte Degussitrohre (Degussa, Frankfurt), die weniger SiO₂ enthalten, wurden im Betrieb (bei über 1200° C) sehr schnell undicht, weil das als Bindemittel dienende SiO₂ mit dem Schwefelwasserstoff reagierte und als SiS bzw. SiS₂ verdampfte*.

Und Rohre aus Pythagorasmasse, die ungefähr die Zusammensetzung Al₂O₃ · SiO₂ besitzt, hielten nur annähernd 40 Betriebsstunden, da sie, durch Verdampfen

* Das in langen Nadeln kristallisierende Sublimat, das in beträchtlichen Mengen entstand, konnte analytisch als reine Siliciumverbindung bestimmt werden.

von SiO_2 (als Sulfid) brüchig geworden, auf Grund von Spannungen Sprünge bekamen.

Den eigentlichen Reaktionsraum bildete ein Graphitrohr, das in die Mitte des Korundrohres eingeschoben und hier durch kleine Graphitschuhe zentriert und festgeklemmt wurde. Das Kohlerohr konnte durch Ausbohren eines Graphitstabes hergestellt werden, dessen Durchmesser etwas kleiner als die lichte Weite des Korundrohres war. Die Länge des Graphitrohres (250 mm) mußte so bemessen sein, daß es nicht ganz die Heizzone eines Silitstabofens ausfüllte*, mit dessen Hilfe der Reaktionsraum 1350°C erreichte.

Die Temperatur im Reaktionsraum bestimmte man optisch mit einem Pyrometer. Ein Thermoelement schien zur Temperaturmessung ungeeignet. Im Reaktionsraum wäre es durch Schwefel zerstört worden, und eine Messung außerhalb des Korundrohres hätte stark verfälschte Temperaturen angezeigt. Die starke Wärmeableitung durch das Graphitrohr bewirkte Temperaturdifferenzen zwischen Ofenraum und Reaktionsraum, die bis zu 200°C betragen konnten.

Aber bei höheren Temperaturen war auch die optische Temperaturbestimmung erschwert durch die oben erwähnte Sublimation von SiS (bzw. SiS_2), das sich in den kühleren Teilen des Korundrohres niederschlug und hier ein immer dichter werdendes Nadelwerk bildete, was schließlich die optische Beobachtung des Reaktionsraumes verhinderte.

Auf jedes Ende des Korundrohres wurde ein Schliffkern aus Glas gekittet.** Diese Schliffe verbanden das Korundrohr mit der übrigen Apparatur. Auf der einen Seite konnte nach Abnahme der Schliffkappe K_2 *** (siehe Abbildung 43) das Schiffchen mit den zu sulfidierenden Oxyden mit Hilfe eines Quarzstabes eingeschoben werden. Ein Pythagorasrohr, das mit Kohlenstückchen in dem Korundrohr festgekeilt war, diente als Führungsschiene, um die Einführung des Schiffchens in das den Reaktionsraum umhüllende Graphitrohr zu erleichtern. Hier wurde auch der Wasserstoff bzw. das H_2 - H_2S -Gemisch eingelassen****, während auf der andren Seite der Gasstrom durch ein Glasrohr zur Gasanalysenapparatur und dann zum Abzug gelangte.

Um dem Reaktionsraum Sauerstoff und flüchtige Siliziumverbindungen möglichst fernzuhalten, kamen die zu sulfidierenden Oxyde nicht in einem Korundschiffchen, sondern in einem Kohleschiffchen in den Reaktionsofen.

Die Kohleschiffchen wurden aus einem größeren Graphitstück herausgesägt und anschließend mit einem Korundscheibchen ausgefräst, welches sich über das Handstück einer Zahnbohrmaschine von einem Elektromotor antreiben ließ.

Jedesmal nach Einführung des Reaktionsgutes mußte das Korundrohr zur Entfernung des eingedrungenen Sauerstoffs eine Stunde ausgepumpt werden. Hierzu

* Wäre das Kohlerohr länger gewesen, so hätte wegen der starken Wärmeableitung durch den gut leitenden Graphit der Reaktionsraum nicht auf die hohe Temperatur gebracht werden können. Auch das kurze Kohlerohr bewirkte einen Temperaturabfall. Ohne Graphitaukleidung hätte der Reaktionsraum 1450°C erreicht.

** Die mit Pizein ausgeführten Kittstellen mußten wegen der recht erheblichen Wärmeleitfähigkeit von Korund mit Wasser gekühlt werden, solange der Silitstabofen in Betrieb war.

*** Die Schliffkappe K_2 war mit einem aufge kitteten planen Glasfenster verschlossen, das eine Beobachtung des Reaktionsraumes ermöglichte.

**** Ebenfalls Stickstoff, der für die Wägung unter Luftausschluß gebraucht wurde.

diente die sehr saugstarke Quecksilberdiffusionspumpe II, die über eine Ausfrierfalle durch ein weites Glasrohr mit dem Korundrohr verbunden war. Das Vorrakuum lieferte eine Gasballastpumpe (Leybold, Köln).

In das evakuierte Rohr wurde der hochgereinigte Wasserstoff durch eine Kapillare wieder eingelassen. Mit dem Aufheizen des Schwefelofens hatte man zu warten, bis das Korundrohr vollständig mit H_2 gefüllt war, eine Vorsichtsmaßnahme, um das Sieden des Schwefels infolge der sonst eintretenden Druckerniedrigung zu vermeiden. Im Anschluß daran konnte der Silitstabofen endgültig hochgeheizt werden, und die Sulfidierung begann.

Wägung

Die Technik, die die Voraussetzung war, um die Reaktionsprodukte unter Luftausschluß wiegen zu können, sei an Hand der Abbildung 44 erläutert.

Als erstes wurde die Kappe K_2^* abgenommen und an ihrer Stelle das mit zwei Schliffhülsen versehene Überführungsrohr aufgesetzt. Durch einen hochgereinigten Stickstoffstrom** konnte die Luft aus diesem Rohr verdrängt werden. Der Stickstoff, einer Stahlflasche entnommen, die sogenannten Lampenstickstoff von der Firma Osram, Augsburg, enthielt, passierte nach einem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Blasenähler einen Aktivkupferturm nach Meyer, Ronge¹¹³ und Fricke¹¹⁹, der die letzten Sauerstoffreste zurückhalten sollte. Zur Trocknung schlossen sich je ein Rohr mit Silicagel und mit Magnesiumperchlorat an.

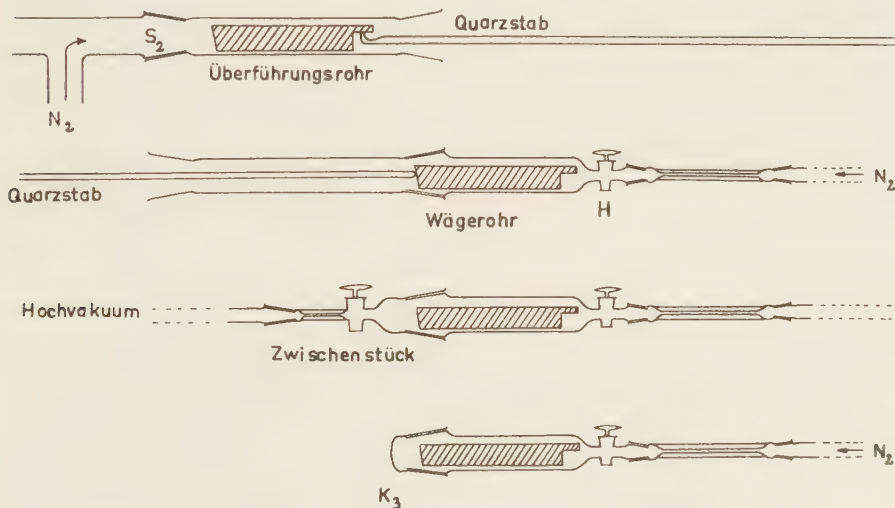


Abbildung 44.

* Siehe Abbildung 43.

** Die Verdrängung der Luft erfolgt besser mit Stickstoff als mit Wasserstoff, da der Wasserstoff viermal schneller diffundiert als Luft, während die Diffusionsgeschwindigkeiten von Stickstoff und Luft praktisch gleich sind. Siehe auch Diskussion auf Seite 79.

Bei strömendem Stickstoff zog man das Kohleschiffchen mit Hilfe eines Quarzstabes, dessen Ende zu einem Haken ausgezogen war, aus dem Reaktionsrohr in das Überführungsrohr, um dann in die noch freie Schliffhülse des Überführungsrohres das eigentliche Wägerohr einzusetzen, das durch einen hochvakuumdichten Tombakschlauch mit der Stickstoffreinigungsapparatur verbunden war. Nun konnte der Stickstoffstrom „umgepolt“, das Überführungsrohr (samt Wägerohr) von dem Schliff S_2 abgezogen und das Kohleschiffchen mit einem Quarzstab in das Wägerohr geschoben werden. Das letztere wurde sodann vom Überführungsrohr getrennt und durch das mit einem Hahn versehene Zwischenstück und einen Tombakschlauch mit der Quecksilberdiffusionspumpe I verbunden. Diese erzeugte ein Hochvakuum von 10^{-4} Torr im Wägerohr, das anschließend wieder mit Stickstoff zu füllen war. Die Evakuierung mußte mehrmals wiederholt werden, um den in den Poren des Kohleschiffchens verbleibenden Wasserstoff zu entfernen, da dieser sonst einen merkbaren Auftrieb bei der Wägung verursachte, der bis zu 5 mg betragen konnte.

Für die Wägung wurde — bei strömendem Stickstoff — das Zwischenstück durch die sehr viel leichtere Schliffkappe K_3 ersetzt und gleichzeitig der Schliff S_3 mit Trichloräthylen von Fett befreit. Nach Schließen des Hahnes H und Entfernen der Stickstoffzuleitung (sowie Reinigung des entsprechenden Schliffes) war das Wägerohr mit Schiffchen und Inhalt zur Wägung bereit, für die eine Halbmikrowaage zur Verfügung stand.

Wägerohr und entleertes Schiffchen mußte man gleich anschließend zurückwiegen. Der fest zusammengebackene Sulfidkuchen, der nirgends an der Schiffchenwandung haftete, konnte sehr leicht quantitativ aus dem Schiffchen entfernt werden. Dieses brauchte man hierzu lediglich auf den Kopf stellen.

Die sofortige Rückwaage war nötig, einerseits um Schwankungen der Temperatur und des Druckes sowie kleine Unregelmäßigkeiten bei der Säuberung der Schliffe am Wägerohr auszuschalten, anderseits weil das Kohleschiffchen bei jedem Versuch etwas an Gewicht verlor.

Die Gewichtsabnahme des Kohleschiffchens wurde nicht nur durch die Reaktion des Graphits mit dem bei der Sulfidierung entstehenden Wasser bedingt; denn sie trat auch beim Glühen des leeren Schiffchens im H_2 -Strom auf.

Trotz der langen Evakuierung vor jedem Versuch konnte nicht verhindert werden, daß etwas Sauerstoff in dem Schiffchen adsorbiert blieb. Und beim Erhitzen verbrannte dieser etwas vom Schiffchenmaterial.

Die Gewichtsabnahme beim Glühen des Kohleschiffchens im H_2 -Strom machte besonders bei der Einwaage der Oxyde Schwierigkeiten. Da die Zersetzung der Mischoxalate in Gegenwart von Sauerstoff erfolgen muß, konnte die Verglühung nicht direkt im Kohleschiffchen vorgenommen werden. Bei der Überführung der Oxyde ins Graphitschiffchen ließ sich nicht vermeiden, daß diese Kohlendioxyd und Wasser aus der Luft anzogen. Und wegen der Gewichtsabnahme des Kohleschiffchens beim Glühen war es zwecklos, die Oxyde nach der Überführung in dieses noch einmal im H_2 -Strom zu glühen und dann, wie oben beschrieben, unter Luftausschluß zu wägen.

Das einzige Mittel, zu einer einigermaßen genauen Einwaage zu kommen, bestand darin, die Oxyde vor der Wägung weitgehend totzuglühen. Durch die damit erzielte Hemmung der Wasser- bzw. CO₂-Aufnahme gelang es, die Einwaagen, jeweils rund 500 mg, mit einer Unsicherheit von nur 0,02 % zu bestimmen.

Analyse

Zur analytischen Bestimmung des Schwefelgehaltes der dargestellten Sulfide diente eine von P. O. Bethge¹²⁰ ausgearbeitete Mikrobestimmung, die sich für die Zwecke der vorliegenden Arbeit modifizieren ließ. Das Grundrezept besteht darin, den Sulfidschwefel durch Kochen mit einer vorgegebenen, stark alkalischen Jodatlösung zu Sulfat zu oxydieren und dann den Jodatüberschuß jodometrisch zurückzutitrieren.

In einer hochwandigen Porzellankasserolle wurden 100 ml einer exakt eingestellten $\frac{3}{10}$ normalen Kaliumjodatlösung und 50 ml konzentrierte Natronlauge (12 n) zusammengegeben. In die Lösung ließ man den zu analysierenden Sulfidkuchen hineingleiten, der vorher (wie oben geschildert) unter Luftausschluß gewogen worden war*. Hier in der Jodatlösung konnte der kompakte Kuchen mit einem Pistill zerkleinert werden, ohne daß man eine unkontrollierte Zersetzung des Sulfides befürchten mußte. Anschließend wurde die Lösung eine halbe Stunde gelinde gekocht. Diese Zeit ist sicher ausreichend, um den Schwefel quantitativ von der zweifach negativen zur positiv sechswertigen Stufe zu oxydieren. Nach den Versuchen von P. O. Bethge, der allerdings mit viel geringeren Mengen arbeitete, ist die Oxydation schon nach wenigen Minuten Kochen vollständig**. Die wieder abgekühlte Lösung wurde mit destilliertem Wasser aus der Porzellankasserolle in einen langhalsigen Meßkolben gespült. Hier gab man genügend völlig farblose KJ-Lösung zu, neutralisierte langsam mit Schwefelsäure (8 n), wobei ausreichende Kühlung nötig war, und säuerte schließlich an. Das beim Ansäuern freiwerdende Jod konnte wie üblich mit $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung zurücktitriert werden. Die Menge des oxydierten Sulfidschwefels errechnet sich nach folgender Formel, in der x das Gewicht des oxydierten Sulfidschwefels bezeichnet und v den Verbrauch an Thiosulfatlösung in ml angibt:

$$x = \frac{32}{8} \left(\frac{3}{10} \cdot 100 - \frac{1}{10} \cdot v \right) \text{mg}$$

c) Präparatives

Wegen der auffallend hohen Löslichkeit von Nd im SrS-Gitter, die H. L. Yakel, E. Banks und R. Ward⁹¹ beobachteten, sollte als erstes die Mischphase SrS-NdS untersucht werden. Die Voraussetzung hierfür war, Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen sowohl Strontium- als auch Neodymsulfid in reiner Form darzustellen sind.

Die Darstellung von NdS_{1,5} machte keinerlei Schwierigkeiten. Reines NdO_{1,5} (von der Th. Goldschmidt A.-G., Essen) wurde in einem Kohleschiffchen ein-

* Das Schiffchen aus dem Wägerohr zu ziehen und seinen Inhalt in die Jodatlösung zu kippen, dauerte nur 1 bis 2 Sekunden, so daß eine merkbare Zersetzung des Analysengutes durch Luft ausgeschlossen war.

** Die vollständige Oxydation wurde außerdem in verschiedenen eigenen Versuchen überprüft.

$\sum h_i^2$	Intensität		Beugungswinkel		ϑ	$\vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$	Gitter- konstante
	beob.	ber.	links	rechts	= r.-l.	korr.		
6	m	79,8	86,6	113,2	26,6	13,0	0,0506	8,380
8	sss	7,8	—	—	—	—	—	—
10	st	70,7	82,8	117,1	34,7	16,9	0,0845	8,372
14	m +	45,0	79,6	120,4	40,8	20,2	0,1185	8,360
16	0	0,5	—	—	—	—	—	—
20	m	28,2	75,5	124,4	48,9	24,2	0,1680	8,395
22	s +	18,8	74,3	125,5	51,2	25,4	0,1833	8,429
24	ss	6,1	73,2	126,7	53,5	26,6	0,1991	8,449
26	m	19,4	72,0	128,0	56,0	27,8	0,2168	8,428
30	ss —	7,3	69,8	130,2	60,4	30,0	0,2488	8,441
32	0	1,0	—	—	—	—	—	—
34	0	0,5	—	—	—	—	—	—
38	st	24,0	65,5	134,4	68,9	34,2	0,3159	8,439
40	ss +	4,6	64,6	135,3	70,7	35,2	0,3314	8,453
42	s	10,8	63,5	136,4	72,9	36,2	0,3496	8,453
46	ss	4,1	61,6	138,3	76,7	38,2	0,3816	8,457
48	ss +	5,6	60,6	139,3	78,7	39,2	0,3986	8,443
50	0	0,7	—	—	—	—	—	—
52	ss —	6,0	58,6	141,2	82,6	41,2	0,4330	8,431
54	m +	18,3	57,6	142,2	84,6	42,2	0,4504	8,426
56	ss	4,0	56,7	143,0	86,3	43,0	0,4551	8,443
58	0	1,3	—	—	—	—	—	—
62	ss —	3,4	53,9	145,9	92,0	45,8	0,5149	8,443
64	0	1,9	—	—	—	—	—	—
66	0	0,3	—	—	—	—	—	—
70	ss	4,3	50,2	149,6	99,4	49,6	0,5791	8,461
72	0	1,7	—	—	—	—	—	—
74	m —	7,8	48,0	151,5	103,5	51,6	0,6151	8,441
78	ss	3,6	46,2	153,3	107,1	53,4	0,6454	8,451
80	0	1,5	—	—	—	—	—	—
82	0	0,1	—	—	—	—	—	—
84	s	7,8	43,2	156,4	113,2	56,5	0,6954	8,458
86	st —	19,2	42,1	157,5	115,4	57,6	0,7129	8,451
88	0	0,3	—	—	—	—	—	—
90	m	11,8	40,1	159,6	119,5	59,6	0,7447	8,459
94	ss	4,5	37,9	161,6	123,7	61,8	0,7767	8,466
96	0	1,7	—	—	—	—	—	—
98	0	0,7	—	—	—	—	—	—
102	s +	9,2	33,3	166,2	132,9	66,4	0,8397	8,480
104	sss	2,3	—	—	—	—	—	—
106	m —	9,5	30,9	168,7	137,2	68,8	0,8698	8,492
110	ss	10,3	27,9	171,7	143,8	71,8	0,9030	8,494
114	0	0,5	—	—	—	—	—	—
116	m +	22,8	22,6	176,9	154,3	77,2	0,9506	8,492
118	s +	16,2	20,5	179,1	158,6	79,3	0,9655	8,492
120	ss	5,6	17,7	181,8	164,1	82,0	0,9808	8,493
122	st	33,2	13,2	186,8	173,3	86,6	0,9964	8,526

Mittelwert = 8,443 kX

Tabelle 45.

gewogen und in die vorangehend beschriebene Apparatur eingefahren. Hier ließ man einen $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ -Strom mit 20 Volumenprozent Schwefelwasserstoff 2 Stunden bei 1300°C einwirken. Sowohl die Gewichtszunahme während der Reaktion als auch der analytisch bestimmte Schwefelgehalt zeigten, daß reines Neodymsulfid entstanden war.

Das Debye-Scherrer-Diagramm des Reaktionsproduktes konnte leicht kubisch indiziert werden. Die Gitterkonstante errechnete sich zu 8,44 kX. Die erhaltenen Indizes stimmen mit den von W. H. Zachariasen¹⁰⁹ publizierten Indizes des $\text{CeS}_{1,5}$ -Gitters vollständig überein. Auch entsprechen die beobachteten Intensitäten der Reflexe den von W. H. Zachariasen für das $\text{CeS}_{1,5}$ -Gitter berechneten (siehe Tabelle 45). Demnach kristallisiert Neodymsulfid ebenso wie $\text{CeS}_{1,5}$ in dem von K. Meisel¹²¹ aufgeklärten Th_3P_4 -Typ*.

In der Literatur¹¹¹ wird jedoch das $\text{NdS}_{1,5}$ -Gitter als niedersymmetrisch beschrieben. Diese Diskrepanz läßt sich erklären in Analogie zu dem auf Seite 64 erwähnten Gitterumschlag beim Cersesquisulfid, hervorgerufen durch Spuren Sauerstoff. Die Darstellungsmethode des in der Literatur beschriebenen $\text{NdS}_{1,5}$ bedingt einen, wenn auch geringen Sauerstoffgehalt, der das niedersymmetrische Gitter offenbar stabilisiert.

Die Sulfidierung von SrO erwies sich dagegen als eine sehr viel kompliziertere Reaktion. Die Zusammensetzung der dargestellten Sulfide schwankt stark mit der Reaktionstemperatur. In der Tabelle 46 sind die wichtigsten Versuchsdaten der durchgeführten Sulfidierungen aufgeführt. Die Reaktionszeit wurde nicht in die Tabelle aufgenommen, da sie bei allen Versuchen unverändert 3 Stunden betrug.

Die Reaktionsprodukte werden durch Farbe und Schwefelgehalt charakterisiert. Letzterer, einmal durch Analyse bestimmt und einmal aus der Gewichtszunahme während der Sulfidierung errechnet, wird aus Gründen der Anschaulichkeit nicht in Gewichtsprozent angegeben. Vielmehr ist die Einheit so gewählt, daß 100 der stöchiometrischen Zusammensetzung SrS (26,79 Gewichtsprozent Schwefel) entspricht.

Aus der Tabelle 46 ersieht man, daß es trotz häufiger Versuche nicht gelang, rein stöchiometrisches SrS darzustellen.

Die bei 900°C durchgeführten Sulfidierungen ergaben durchweg noch SrO -haltiges Strontiumsulfid. Die Annahme, daß der zu niedrig gefundene Schwefelgehalt dieser Präparate auf die nicht vollständige Umsetzung des eingesetzten SrO zurückzuführen ist, wird durch die Gewichtszunahme während der Sulfidierung bestätigt. Betrachtet man die bei 900°C dargestellten Produkte als Mischungen aus SrS und SrO , so stimmen die aus dem Gewicht errechneten Schwefelgehalte gut mit den analytisch bestimmten überein (vergleiche die Spalten 4 und 5 in der Tabelle 46).

Bei 1000°C setzte schon die Polysulfidbildung ein, deutlich erkennbar an der Rosafärbung der Präparate**. Dennoch besaßen diese polysulfidhaltigen Produkte

* Im Strukturbericht ist dieser Gitteraufbau als D_{73} -Typ klassifiziert¹²².

** Strontiumpolysulfid zeichnet sich durch eine tiefrote Färbung aus¹²³.

Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukte		
Temperatur °C	H ₂ S/H ₂ -Strom		relativer Schwefelgehalt		Farbe
	m l/Minute	H ₂ S-Gehalt %	Gewicht	Analyse	
900	45	31	97,2	97,1	weiß
900	33	39	96,6	96,6	weiß
900	27	40	96,8	96,6	weiß
900	48	27	97,7	97,5	weiß
950	32	34	97,7	97,6	weiß
950	43	28	98,5	98,7	weiß
950	54	27	99,2	99,5	weiß
1000	34	33	99,6	99,4	rosa
1000	35	30	99,9	99,5	rosa
1150	42	29	182		tiefrot
1150	36	32	167		tiefrot
1250—1300	33	32	98,9	98,7	hellgrau
1250—1300	28	35	99,5	99,1	hellgrau
1250—1300	38	32	92,2	86,3	schwarz
1250—1300	34	37	98,2	98,3	hellgrau
1250—1300	43	26	95,8	95,1	hellgrau
1250—1300	40	31	96,5	95,0	hellgrau
1250—1300	44	32	98,4	94,4	hellgrau
1300—1350	29	30	81,9	82,0	tiefschwarz
1300—1350	35	28	82,5	82,3	tiefschwarz
1300—1350	28	40	81,6	81,9	tiefschwarz

Tabelle 46.

einen geringeren Gesamtschwefelgehalt, als die Formel SrS verlangt. Sie enthielten somit neben dem Hauptbestandteil SrS mehr Oxyd als Polysulfid. Bei der Berechnung des Schwefelgehaltes aus der Gewichtszunahme wurde die Anwesenheit von Polysulfid vernachlässigt. Dementsprechend liegen die errechneten Schwefelwerte durchweg höher als die Analysenwerte.

Die Sulfidierung bei 1150 °C ergab stark polysulfidhaltiges, dunkelrot gefärbtes Strontiumsulfid. Die bei dieser Temperatur dargestellten Polysulfide erwiesen sich als recht beständig. Durch dreistündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 1150 °C ließen sie sich nur unvollständig zu SrS reduzieren. Der Polysulfidgehalt sank nicht wesentlich.

Zwischen 1250 und 1300 °C wurden besonders zahlreiche Sulfidierungen von SrO durchgeführt; denn einerseits konnte bei dieser Temperatur reines NdS_{1,5} dargestellt werden (siehe Seite 83—85), und andererseits gelang es bei dieser Temperatur — zumindest in einigen Fällen — Strontiumsulfid mit fast theoretischem Schwefelgehalt zu synthetisieren.

Es gelang jedoch auch in diesem Temperaturbereich nie, völlig stöchiometrisches SrS darzustellen. Die Tatsache, daß der Schwefelgehalt nie vollkommen den Wert der Zusammensetzung SrS erreichte, wäre für die vorgesehene analyti-

sche Untersuchung der Mischphasen SrS-SES tragbar gewesen. Aber die Unreproduzierbarkeit eines bestimmten S-Gehaltes machte die geplante Untersuchung unmöglich (siehe Tabelle 46).

Diese Unregelmäßigkeit erklärt sich zum Teil daraus, daß in diesem Temperaturgebiet die exakte optische Temperaturmessung unmöglich war. Nur zu Anfang eines Versuches konnte die Reaktionstemperatur auf dem Pyrometer abgelesen werden. Später wurde die Sicht behindert durch einen immer dichter werdenden Pfropfen aus langen Nadeln von SiS (bzw. SiS_2), das aus der Heizzone in kühlere Teile des Korundrohres sublimierte. Die Konstanthaltung der Temperatur während der gesamten Reaktionsdauer stand damit nicht mehr unter Kontrolle (Diskussion auf Seite 80).

Ob das Schwefeldefizit der zwischen 1250 und 1300 °C dargestellten Produkte auf eine unvollständige Umsetzung des eingesetzten SrO zurückzuführen ist oder auf den teilweisen Abbau von SrS (zum Metall oder Subsulfid), konnte nicht einwandfrei festgestellt werden. Die Errechnung des Schwefelgehaltes aus der Gewichtszunahme während der Sulfidierung erfolgte unter der Annahme, daß die Präparate SrS-SrO-Gemische seien. Die so berechneten Schwefelgehalte stimmen recht gut mit den Analysenwerten überein. Aber das ist kein eindeutiges Kriterium, da bei dieser Rechnung ein bestimmtes Verhältnis von Polysulfid und Subsulfid (bzw. Metall) die Anwesenheit von SrO vortäuschen könnte. Auch stimmen errechneter Schwefelgehalt und Analysenergebnisse nicht so einheitlich überein, wie dies bei der Reaktionstemperatur von 900 °C der Fall ist.

Daß bei der Sulfidierung zwischen 1250 und 1300 °C eine Reduktion eintreten kann, wird durch die verschieden starke Dunkelfärbung der Präparate unterstrichen, wenn diese auch im allgemeinen noch als schmutzig-weiß zu bezeichnen sind. Nur eines der Produkte, bei dem die Temperatur während der Reaktion vielleicht etwas zu hoch gestiegen war, muß als schwarz bezeichnet werden. Dieses Präparat fällt auch durch seinen abnorm niederen Schwefelgehalt auf, wobei der aus dem Gewicht errechnete noch tiefer liegt als der Analysenwert. Letzteres spricht dafür, daß der Schwefelunterschuß auf den beginnenden Abbau von SrS zurückzuführen ist.

Die Sulfidierung von SrO bei über 1300 °C führte ausschließlich zu schwarzen, metallisch glänzenden Produkten. Die Schwarzfärbung läßt sich keineswegs auf die Anwesenheit von Kohlenstoff zurückführen. Erstens ergibt allein die Summe der jeweils gefundenen Schwefel- und Strontiumgehalte praktisch 100 %, und zweitens blieb beim Kochen der Reaktionsprodukte mit verdünnter Salzsäure kein schwarzer Rückstand zurück.

Bei diesen Präparaten, denen gegenüber der Zusammensetzung SrS rund 20 % Schwefel fehlen, dürfte die Anwesenheit von SrO so gut wie ausgeschlossen sein. Der analytisch ermittelte Schwefelgehalt stimmt in allen Fällen ausgezeichnet mit dem aus dem Gewicht errechneten überein, wenn das Schwefeldefizit ausschließlich durch Reduktion von SrS gedeutet wird (siehe Tabelle 46). Diese Reduktion läßt sich entweder durch die Bildung von Sr-Metall oder durch die Entstehung eines Subsulfides erklären.

Von der Bildung eines Subsulfides berichten A. Guntz und F. Benoit¹²⁴, die bei der Reduktion von SrS mit Sr-Metall dunkelgefärbte Produkte erhielten. Leider führten die genannten Autoren, die trotz Anwendung eines großen Metallüberschusses nur eine Mischung von 60 % Subsulfid und 40 % Sulfid bekamen, keine röntgenographischen Untersuchungen durch, um die Phasenverhältnisse ihrer Präparate aufzuklären. So wurde die Existenz der zahlreichen von Guntz und Benoit beschriebenen Subverbindungen der Erdalkalien (hauptsächlich Subhalogenide) oft in Zweifel gezogen, besonders da die thermischen Untersuchungen von D. D. Cubicciotti und C. D. Thorndom^{125*} keinerlei Hinweise auf die Bildung diskreter Subhalogenidphasen brachten. Die Diskussion über Subverbindungen der Erdalkalien ist in neuerer Zeit durch Arbeiten von P. Ehrlich und L. Gentsch¹²⁷ aktualisiert worden, denen es gelang, unter besonderen Reaktionsbedingungen CaCl darzustellen und dessen eigenartige Kristallstruktur zu bestimmen.

Die tiefschwarzen Sulfidpräparate, die annähernd die Zusammensetzung $\text{SrS}_{0,8}$ aufweisen, wurden röntgenographisch untersucht. Ihre Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen ausschließlich die Reflexe des SrS-Gitters. Hiermit sind diese Produkte, die trotz ihres Metallglanzes keine metallische Leitfähigkeit besitzen, als einphasig gekennzeichnet.

Nach den in der Einleitung dargelegten Arbeitshypothesen (Seite 10—11) ist die Phase mit der eigenartigen Zusammensetzung $\text{SrS}_{0,8}$ als Mischkristall aufzufassen. Diese Arbeitshypothesen lassen den Einbau von metallischem Sr in das SrS-Gitter (trotz der verschiedenen Bindungsart) möglich erscheinen; denn sowohl im Sr-Metall als auch im SrS bilden die Sr-Lagen ein kubisch flächenzentriertes Gitter, und die Gitterkonstante des Metallgitters ($6,049 \text{ kX}^{128}$) ist nur um 0,65 % größer als die des SrS-Gitters ($6,008 \text{ kX}^{91}$). Außerdem spricht für den Einbau von Metall in das SrS-Gitter die bei den schwarzen Sulfiden beobachtete geringe Dehnung der Gitterkonstanten um 0,1 %.

Bindungsmäßig betrachtet, hat die Phase $\text{SrS}_{0,8}$ einen Überschuß an Sr-Valenzelektronen, die wahrscheinlich „metallähnliche“ Bindungen eingehen**. Diese „metallischen“ Elektronen der Phase $\text{SrS}_{0,8}$ dürften weitgehend von den (zweifach positiv geladenen) Anionenlücken eingefangen sein, unter Bildung von Farbzentren, wie sie zuerst von R. W. Pohl² und Mitarbeitern an Alkalihalogeniden untersucht wurden. Mit anderen Worten, die S-Ionen im SrS-Gitter sind teilweise durch „fest eingebaute“ Elektronenpaare ersetzt. Diese Lokalisierung der „metallischen“ Elektronen bildete eine Erklärung dafür, daß die Phase $\text{SrS}_{0,8}$ keine metallische Leitfähigkeit besitzt. Gleichzeitig würde die tiefdunkle Farbe durch die extrem hohe Konzentration der Farbzentren*** verständlich.

Möglicherweise hängt die ungemein hohe Farbzentrenkonzentration in den tiefschwarzen Sulfiden auch mit der zweifachen Ladung der Sr- und S-Ionen zusammen. Bisher blieben die Versuche mit Farbzentren meist auf Alkalihalogenide beschränkt.

* Die Angaben der genannten Autoren werden im wesentlichen bestätigt durch eine Arbeit von H. Schäfer und A. Niklas¹²⁶.

** Dieser Bindungsvorschlag erinnert an die auf Seite 66 diskutierten Bindungsverhältnisse im CeS-Gitter. Aber im Gegensatz zu den dort vorliegenden Verhältnissen ist hier wegen des starken Unterschiedes der Elektronegativitäten von Sr^{2+} und S^{2-} keine Einelektronenbindung zwischen den S- und Sr-Ionen denkbar.

*** Man darf sich nicht vorstellen, in der Phase $\text{SrS}_{0,8}$ träten „atomare“ Farbzentren auf. Vielmehr werden sich bei einer derart hohen Konzentration die Farbzentren zu Assoziaten zusammenschließen, wie sie z. B. St. Petroff¹²⁹ beschreibt.

Eine Ausnahme hiervon bilden Untersuchungen an Fluoritkristallen, die E. Mollwo¹³⁰ durchführte. Diese Arbeiten zeigen, daß auch im Flußspat Farbzentren in sehr hoher Konzentration auftreten können. Interessant ist, daß schon 1909 Wöhler und Rodewald¹³¹, ebenfalls in Fluoritkristallen, die bisher höchsten Farbzentrenkonzentrationen erzeugten, lange bevor der Begriff Farbzentrum geprägt wurde.

Die hohe Konzentration der Farbzentren im CaF_2 läßt sich kristallchemisch gut verstehen. Im Ca-Metall ($a = 5,56 \text{ kX}^{132}$) wie im CaF_2 ($a = 5,45 \text{ kX}^{132}$) bilden die Ca-Lagen kubisch flächenzentrierte Gitter, wobei sich die Gitterkonstanten nur um 2% unterscheiden.

Im Gegensatz hierzu muß die Mischkristallbildung zwischen Alkalimetallen mit kubisch raumzentriertem Gitter und den im Steinsalztyp kristallisierenden Alkalihalogeniden extrem gehemmt sein, was die niedere Farbzentrenkonzentration in den Alkalihalogeniden erklärt.

d) Schlußbemerkung

Die im vorangehenden Kapitel geschilderten Versuche zeigten, daß die Sulfidierung von SrO je nach Reaktionstemperatur zu verschiedenen Produkten führt. Trotz zahlreicher Versuche war es nicht möglich, Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen mit Sicherheit reines SrS dargestellt werden kann.

So ist die von Sabatier¹¹² angegebene Vorschrift zur Darstellung von SrS, die auch in der neueren Literatur¹³³ wiederholt erwähnt wird, zu revidieren. Durch nur zweistündiges Überleiten von H_2S -Gas über auf 900°C erhitztes SrO (bzw. SrCO_3) läßt sich lediglich SrO-haltiges Strontiumsulfid herstellen.

Vollkommen überflüssig ist die Angabe, daß anschließend während einer halben Stunde Wasserstoff übergeleitet werden müsse, um eventuell gebildetes Polysulfid zum Sulfid zu reduzieren. Unter den in der Literatur beschriebenen Versuchsbedingungen kann kein Polysulfid entstehen. Parallelversuche, die ohne Graphitauskleidung des Reaktionsraumes und mit im „Kipp“ dargestelltem, durch Umkondensation getrocknetem Schwefelwasserstoff durchgeführt wurden, ergaben selbst bei 1150°C keine Polysulfide, sondern in jedem Falle SrO-haltiges Strontiumsulfid. Außerdem würde die nur halbstündige Reduktion nicht ausreichen, um eventuell gebildetes Polysulfid zu zerstören, da dieses gegen Reduktion sehr beständig ist, wie die auf Seite 86 erwähnten Versuche zeigten.

Der unreproduzierbare Schwefelgehalt von Strontiumsulfid (insbesondere bei den zwischen 1250 und 1300°C sulfidierten Produkten) machte es unmöglich, den Bindungszustand der in das SrS-Gitter eingebauten Lanthaniden analytisch zu fixieren. Setzt doch eine derartige Untersuchung einen eindeutig definierten Schwefelgehalt der als Wirtsgitter dienenden SrS-Phase voraus.

Man mag einwenden, daß vielleicht durch extrem lange Sulfidierung bei 900°C reines Strontiumsulfid darzustellen sei. Aber auch damit wäre eine analytische Aufklärung nicht möglich geworden. Da ohne Flußmittel gearbeitet werden sollte, war für das Tempern der Mischsulfide eine höhere Temperatur als 1000°C nötig und dadurch (nach den oben geschilderten Versuchen) die Möglichkeit entweder der Polysulfidbildung oder des Abbaus von SrS nie auszuschließen.

D. Zusammenfassung

1. Kristallchemisch ließ sich ableiten, daß die Löslichkeit der Seltenen Erden im SrO-Gitter weitgehend von ihrer Kristallstruktur abhängt, und zwar muß die Löslichkeit von im C-Typ kristallisierenden Sesquioxiden bei weitem größer sein als von solchen, die die A-Struktur besitzen. Untersuchungen an den Systemen $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ und $\text{SrO-LaO}_{1,5}$ bestätigten die Richtigkeit dieser Überlegungen.

2. Beim System $\text{SrO-SmO}_{1,5}$ wurde der Einfluß der Temperatur auf die Mischkristallbildung untersucht, da Samariumoxyd einem Modifikationswechsel unterliegt. Hierbei ergab sich, daß bei 1400°C das Samarium nicht als Sesquioxid, sondern in der **zweiwertigen** Form in das SrO-Gitter eingebaut wird.

3. Dichtebestimmungen der Mischphase $\text{Sr}_{0,935}\text{Er}_{0,065}\text{O}_{1,0325}$ zeigten, daß hier Kationenlücken und Zwischengitteranionen im Verhältnis 40 : 60 auftreten. Um dieses Resultat zu überprüfen, wurde eine Methode ausgearbeitet, die Gitterkonstanten von heterotypen Mischphasen zu berechnen. Ein Vergleich der berechneten Gitterkonstanten mit der gemessenen ergab, daß bei der eben genannten Mischphase 64 % des Anionenüberschusses im Zwischengitter untergebracht ist.

4. Das Gleichgewicht zwischen Kationenlücken und Zwischengitteranionen, das bei der Mischphase $\text{SrO-ErO}_{1,5}$ auftritt, konnte durch gitterenergetische Rechnungen auch theoretisch abgeleitet werden. Die von Schottky und Jost aufgestellte Regel, in dichtgepackten Kristallgittern, z. B. vom Steinsalztyp, seien Zwischengitterionen energetisch nicht beständig, erwies sich auf Grund dieser Rechnungen als ein Grenzgesetz, das nur bei geringen Fehlstellenkonzentrationen Gültigkeit hat.

5. Eine kritische Gegenüberstellung in der Literatur beschriebener Versuchsergebnisse sowie gittergeometrische Überlegungen ergaben, daß der Einbau von Seltenerdsulfiden in das SrS-Gitter als isotype Mischkristallbildung aufzufassen ist. Der Bindungszustand in den postulierten Mischphasen SrS-SES konnte geklärt werden. Eine analytische Untersuchung sollte die These, die beobachteten Mischkristalle hätten die Form SrS-SES, experimentell bestätigen. Es zeigte sich jedoch, daß der Schwefelgehalt der SrS-Phase erheblichen Schwankungen unterworfen ist, die es unmöglich machen, das Bauprinzip der Mischkristalle analytisch aufzuklären.

6. Die Reaktion von H_2S mit SrO, zwischen 1300 und 1350°C durchgeführt, ergab ein tiefschwarzes Produkt der annähernden Zusammensetzung $\text{SrS}_{0,8}$. Diese eigenartige Substanz erwies sich als SrS-Kristall, in dem Farbzentren, das heißt durch Anionenlücken eingefangene Elektronenpaare, fast ein Fünftel der S-Ionen ersetzen.

A N H A N G

**Berechnung der Feldenergie eines Dipols außerhalb eines Rotationsellipsoides,
dessen Brennpunkte mit den die Ladungen tragenden
Polen zusammenfallen.**

Zwei Ladungen, $+e$ und $-e$, die im karthesischen Koordinatensystem die Lagen $0, 0, +c$ bzw. $0, 0, -c$ einnehmen, rufen an einem beliebigen Punkte $P(x, y, z)$ ein Potential ψ hervor, das folgenden Gleichungen genügt:

$$\psi = \frac{e}{4\pi K^*} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

$$r_1^2 = x^2 + y^2 + (z - c)^2$$

$$r_2^2 = x^2 + y^2 + (z + c)^2$$

Für die hier durchzuführende Rechnung ist es zweckmäßig, die karthesischen Koordinaten durch elliptische zu ersetzen:

$$x = c \sqrt{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \cos \varphi$$

$$y = c \sqrt{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \sin \varphi$$

$$z = c \eta \xi$$

$$\text{Wertbereich: } -1 \leq \eta \leq +1; \quad 1 \leq \xi \leq \infty; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$r_1^2 = (c \sqrt{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \cos \varphi)^2 + (c \sqrt{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \sin \varphi)^2 + (c \eta \xi - c)^2$$

$$= c^2 (\xi^2 - \eta^2 \xi^2 - 1 + \eta^2 + \eta^2 \xi^2 - 2 \eta \xi + 1)$$

$$= c^2 (\xi^2 - 2 \eta \xi + \eta^2) = c^2 (\xi - \eta)^2$$

$$r_2^2 = \text{analoge Rechnung} = c^2 (\xi + \eta)^2$$

$$\psi = \frac{e}{4\pi K c} \left(\frac{1}{\xi - \eta} - \frac{1}{\xi + \eta} \right) = \frac{e}{2\pi K c} \cdot \frac{\eta}{\xi^2 - \eta^2}$$

Durch Gradientenbildung können an einem beliebigen Punkte die Feldstärken in Richtung von η und ξ bestimmt werden:

$$\text{grad}_\eta \psi = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2}} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \eta}$$

$$\text{grad}_\xi \psi = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \xi}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \eta} = + \frac{e}{2\pi K c} \cdot \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)} - \frac{e}{2\pi K c} \eta \frac{-2\eta}{(\xi^2 - \eta^2)^2} = \frac{e}{2\pi K c} \cdot \frac{\xi^2 + \eta^2}{(\xi^2 - \eta^2)^2}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \xi} = - \frac{e}{2\pi K c} \eta \frac{2\xi}{(\xi^2 - \eta^2)^2} = \frac{e}{2\pi K c} \cdot \frac{-2\xi\eta}{(\xi^2 - \eta^2)^2}$$

* K ist die elektrostatische Fundamentalkonstante.

Hiermit erhält man durch Anwendung des Pythagoreischen Lehrsatzes die Feldenergiedichte $S(\eta, \xi)$, das halbe Quadrat der Feldstärke multipliziert mit der elektrostatischen Fundamentalkonstante.

$$S = \frac{K}{2} \cdot [(\text{grad}_\eta \psi)^2 + (\text{grad}_\xi \psi)^2]$$

$$= \frac{e^2}{8 \pi^2 K c^4} \cdot \frac{(1 - \eta^2)(\xi^2 + \eta^2)^2 + 4(\xi^2 - 1)\xi^2 \eta^2}{(\eta^2 - \xi^2)^3}$$

Die gesamte Energie I des Feldes außerhalb des Rotationsellipsoides $\xi = A$ ist durch das Raumintegral über $S(\eta, \xi)$ gegeben:

$$I = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\eta=-1}^{+1} \int_{\xi=A}^{\infty} S(\eta, \xi) \cdot c \sqrt{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \delta \varphi \cdot c \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2}} \delta \eta \cdot c \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1}} \delta \xi$$

$$= 2 \pi c^3 \int_{\eta=-1}^{+1} \int_{\xi=A}^{\infty} S(\eta, \xi) \cdot (\eta^2 - \xi^2) \delta \eta \delta \xi$$

$$= \frac{e^2}{4 \pi K c} \cdot \int_{\eta=-1}^{+1} \int_{\xi=A}^{\infty} \frac{(1 - \eta^2)(\xi^2 + \eta^2)^2 + 4(\xi^2 - 1)\xi^2 \eta^2}{(\xi^2 - \eta^2)^4} \cdot \delta \eta \delta \xi$$

Um die Integration nach η zu erleichtern, wird der Integrand derart verändert, daß η nur noch im Nenner steht:

$$\frac{(1 - \eta^2)(\xi^2 + \eta^2)^2}{(\xi^2 - \eta^2)^4} = + \frac{(\xi^2 - \eta^2 - \xi^2 + 1)(\xi^4 - 2\xi^2 \eta^2 + \eta^4 + 4\xi^2 \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2)^4}$$

$$= - \frac{4(\xi^2 - 1)\xi^2 \eta^2}{(\xi^2 - \eta^2)^4} + \frac{4\xi^2 \eta^2}{(\xi^2 - \eta^2)^3} - \frac{(\xi^2 - 1)}{(\xi^2 - \eta^2)^2} + \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)}$$

$$= - \frac{4(\xi^2 - 1)\xi^4}{(\xi^2 - \eta^2)^4} + \frac{4(\xi^2 - 1)\xi^2}{(\xi^2 - \eta^2)^3} + \frac{4\xi^4}{(\xi^2 - \eta^2)^3} - \frac{4\xi^2}{(\xi^2 - \eta^2)^2} - \frac{\xi^2 - 1}{(\xi^2 - \eta^2)^2} + \frac{1}{\xi^2 - \eta^2}$$

$$\frac{4(\xi^2 - 1)\xi^2 \eta^2}{(\xi^2 - \eta^2)^4} = + \frac{4(\xi^2 - 1)\xi^4}{(\xi^2 - \eta^2)^4} - \frac{4(\xi^2 - 1)\xi^2}{(\xi^2 - \eta^2)^3}$$

$$\text{Summe} = + \frac{4\xi^4}{(\xi^2 - \eta^2)^3} - \frac{5\xi^2 - 1}{(\xi^2 - \eta^2)^2} + \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)}$$

Durch Partialbruchzerlegung wird der Integrand weiterhin vereinfacht:

$$+ 4\xi^4 = + B_1 (\xi - \eta)^3; \quad \eta = -\xi; \quad B_1 = -\frac{1}{2} \xi$$

$$\pm 0 = -B_1 3(\xi - \eta)^2 + B_2 (\xi - \eta)^3; \quad B_2 = +\frac{3}{4}$$

$$\pm 0 = +B_1 6(\xi - \eta) - B_2 3(\xi - \eta)^2 + B_3 (\xi - \eta)^3; \quad B_3 = -\frac{3}{8} \cdot \frac{1}{\xi}$$

$$\begin{array}{lll}
+4 \xi^4 & = +C_1 (\xi + \eta)^3; & \eta = +\xi; & C_1 = +\frac{1}{2} \cdot \xi \\
\pm 0 & = +C_1 3 (\xi + \eta)^2 + C_2 (\xi + \eta)^3; & & C_2 = -\frac{3}{4} \\
\pm 0 & = +C_1 6 (\xi + \eta) + C_2 (\xi + \eta)^2 + C_3 (\xi + \eta)^3; & & C_3 = +\frac{3}{8} \cdot \frac{1}{\xi} \\
-(5 \xi^2 - 1) & = +D_1 (\xi - \eta)^2; & \eta = -\xi; & D_1 = -\frac{1}{4 \xi^2} (5 \xi^2 - 1) \\
\pm 0 & = -D_1 2 (\xi - \eta) + D_2 (\xi - \eta)^2; & & D_2 = +\frac{1}{4 \xi^3} (5 \xi^2 - 1) \\
-(5 \xi^2 - 1) & = +E_1 (\xi + \eta)^2; & \eta = +\xi; & E_1 = -\frac{1}{4 \xi^2} (5 \xi^2 - 1) \\
\pm 0 & = +E_1 2 (\xi + \eta) + E_2 (\xi + \eta)^2; & & E_2 = +\frac{1}{4 \xi^3} (5 \xi^2 - 1) \\
+1 & = +F (\xi - \eta); & \eta = -\xi; & F = -\frac{1}{2 \xi} \\
+1 & = +G (\xi + \eta); & \eta = +\xi; & G = +\frac{1}{2 \xi}
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
\text{Integrand} &= -\frac{\xi}{2(\xi + \eta)^3} + \frac{\xi}{2(\xi - \eta)^3} - \frac{2\xi^2 - 1}{4\xi^2(\xi + \eta)^2} - \frac{8\xi^2 - 1}{4\xi^2(\xi - \eta)^2} + \\
&\quad + \frac{3\xi^2 - 2}{8\xi^3(\xi + \eta)} + \frac{17\xi^2 - 2}{8\xi^3(\xi - \eta)}
\end{aligned}$$

Nun kann ohne weiteres nach η integriert werden:

$$\begin{aligned}
I &= \frac{-e^2}{4\pi K c} \int_{\eta=-1}^{+1} \int_{\xi=A}^{\infty} \left[-\frac{\xi}{2(\xi + \eta)^3} + \frac{\xi}{2(\xi - \eta)^3} - \frac{2\xi^2 - 1}{4\xi^2(\xi + \eta)^2} - \right. \\
&\quad \left. - \frac{8\xi^2 - 1}{4\xi^2(\xi - \eta)^2} + \frac{3\xi^2 - 2}{8\xi^3(\xi + \eta)} + \frac{17\xi^2 - 2}{8\xi^3(\xi - \eta)} \right] \delta\eta \delta\xi \\
&= \frac{-e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{4} \int_{\xi=A}^{\infty} d\xi \left[+\frac{\xi}{(\xi + \eta)^2} + \frac{\xi}{(\xi - \eta)^2} + \frac{2\xi^2 - 1}{\xi^2(\xi + \eta)} - \frac{8\xi^2 - 1}{\xi^2(\xi - \eta)} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{3\xi^2 - 2}{2\xi^3} \ln(\xi + \eta) - \frac{17\xi^2 - 2}{2\xi^3} \ln(\xi - \eta) \right]_{-1}^{+1} \\
&= \frac{-e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{4} \int_{\xi=A}^{\infty} d\xi \left[+\frac{10\xi^2 - 2}{\xi^2(\xi + 1)} - \frac{10\xi^2 - 2}{\xi^2(\xi - 1)} + \frac{10\xi^2 - 2}{\xi^3} \ln(\xi + 1) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{10\xi^2 - 2}{\xi^3} \ln(\xi - 1) \right] \\
&= \frac{-e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{2} \int_{\xi=A}^{\infty} d\xi \left[+\frac{5}{(\xi + 1)} - \frac{1}{\xi^2(\xi + 1)} - \frac{5}{(\xi - 1)} + \frac{1}{\xi^2(\xi - 1)} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{5}{\xi} \ln \frac{(1 + 1/\xi)}{(1 - 1/\xi)} - \frac{1}{\xi^3} \ln \frac{(\xi + 1)}{(\xi - 1)} \right]
\end{aligned}$$

Mit Hilfe einer Partialbruchzerlegung sind die ersten vier den Integranden bildenden Summanden leicht zu integrieren.

$$\begin{array}{lll}
 -1 = B_1 (\xi + 1); & \xi = \pm 0; & B_1 = -1 \\
 \pm 0 = B_1 + B_2 (\xi + 1); & \xi = \pm 0; & B_2 = +1 \\
 -1 = C \xi^2; & \xi = -1; & C = -1 \\
 +1 = D_1 (\xi - 1); & \xi = \pm 0; & D_1 = -1 \\
 \pm 0 = D_1 + D_2 (\xi - 1); & \xi = \pm 0; & D_2 = -1 \\
 +1 = E \xi^2; & \xi = +1; & E = +1
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{-e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{2} \int_{\xi=A}^{\infty} d\xi \left[-\frac{2}{\xi^2} + \frac{4}{\xi+1} - \frac{4}{\xi-1} + \frac{5}{\xi} \ln \left(1 + \frac{1}{\xi} \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{5}{\xi} \ln \left(1 - \frac{1}{\xi} \right) - \frac{1}{\xi^3} \ln (\xi + 1) + \frac{1}{\xi^3} \ln (\xi - 1) \right] \\
 &= \frac{-e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left\{ \left[+\frac{2}{\xi} + 4 \ln \left(\frac{\xi+1}{\xi-1} \right) \right]_A^{\infty} + \int_A^{\infty} d\xi \left[+\frac{5}{\xi} \ln \left(1 + \frac{1}{\xi} \right) - \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{5}{\xi} \ln \left(1 - \frac{1}{\xi} \right) - \frac{1}{\xi^3} \ln (\xi + 1) + \frac{1}{\xi^3} \ln (\xi - 1) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

Auch bei den logarithmischen Gliedern ist die Integration durchführbar, teilweise jedoch nur durch Reihenentwicklung.

$$\begin{aligned}
 - \int \frac{d\xi}{\xi^3} \ln (\xi + 1) &= + \frac{1}{2\xi^2} \ln (\xi + 1) - \frac{1}{2} \int \frac{d\xi}{\xi^2 (\xi + 1)} \\
 &= + \frac{1}{2\xi^2} \ln (\xi + 1) - \frac{1}{2} \int \frac{d\xi}{\xi^2} + \frac{1}{2} \int \frac{d\xi}{\xi} - \frac{1}{2} \int \frac{d\xi}{(\xi + 1)} \\
 &= + \frac{1}{2\xi} - \frac{1}{2} \ln (\xi + 1) + \frac{1}{2\xi^2} \ln (\xi + 1) + \frac{1}{2} \ln \xi + H_1 \\
 + \int \frac{d\xi}{\xi^3} \ln (\xi - 1) &= -\frac{1}{2\xi^2} \ln (\xi - 1) + \frac{1}{2} \int \frac{d\xi}{\xi^2 (\xi - 1)} \\
 &= + \frac{1}{2\xi} + \frac{1}{2} \ln (\xi - 1) - \frac{1}{2\xi^2} \ln (\xi - 1) - \frac{1}{2} \ln \xi + H_2 \\
 + 5 \int \frac{d\xi}{\xi} \ln \left(1 + \frac{1}{\xi} \right) &= + 5 \int \frac{1}{\xi} \left(+ \frac{1}{\xi} - \frac{1}{2\xi^2} + \frac{1}{3\xi^3} - + \dots - \frac{1}{n\xi^n} \right) \cdot d\xi \\
 &= -5 \left(+ \frac{1}{\xi} - \frac{1}{2\xi^2} + \frac{1}{3\xi^3} - + \dots - \frac{1}{n\xi^n} \right) + H_3 \\
 - 5 \int \frac{d\xi}{\xi} \ln \left(1 - \frac{1}{\xi} \right) &= -5 \int \frac{1}{\xi} \left(- \frac{1}{\xi} - \frac{1}{2\xi^2} - \frac{1}{3\xi^3} - - \dots - \frac{1}{n\xi^n} \right) \cdot d\xi \\
 &= -5 \left(+ \frac{1}{\xi} + \frac{1}{2\xi^2} + \frac{1}{3\xi^3} + + \dots - \frac{1}{n\xi^n} \right) + H_4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Summe} &= + \frac{1}{\xi} - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\xi+1}{\xi-1} \right) + \frac{1}{2\xi^2} \ln \left(\frac{\xi+1}{\xi-1} \right) - \\
 &\quad - 10 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 \xi^{(2n+1)}} + H
 \end{aligned}$$

$$I = -\frac{e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[+\frac{3}{\xi} + \frac{7\xi^2 + 1}{2\xi^2} \cdot \ln \frac{(1 + 1/\xi)}{(1 - 1/\xi)} - 10 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 \xi^{(2n+1)}} \right]_A$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[+\frac{3}{A} + \frac{7A^2 + 1}{2A^2} \cdot \ln \frac{(A+1)}{(A-1)} - 10 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 A^{(2n+1)}} \right]$$

Das Raumintegral über S (η , ξ) ist damit gelöst. Die Energie I kann nun für beliebige Werte von A ausgerechnet werden. Da in der vorgelegten Arbeit der Zahlenwert des Integrals für A = 2 benötigt wird, folgt hier die entsprechende Auswertung:

$$I = -\frac{e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[+\frac{3}{2} + \frac{29}{8} \ln 3 - 10 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 \cdot 2^{(2n+1)}} \right]$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[+1,5 + \frac{29}{8} 1,0986 - \frac{10}{2} - \frac{10}{9 \cdot 8} - \frac{10}{25 \cdot 32} - \frac{10}{49 \cdot 128} - \frac{10}{81 \cdot 512} - R \right]$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{2} \cdot [+1,5 + 3,9824 - 5 - 0,1389 - 0,0125 - 0,0016 - 0,0002 - R]$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi K c} \cdot \frac{1}{2} \cdot [+0,3292 - R]$$

Braucht die Energie nicht genauer als auf 4 Dezimalen ermittelt zu werden, genügt es, die ersten fünf Glieder der unendlichen Reihe in die Berechnung einzubeziehen.

$$R = 10 \sum_{n=5}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 \cdot 2^{(2n+1)}}$$

$$< \frac{5}{11^2 \cdot 2^{10}} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{4}\right)^k < \frac{5}{11^2 \cdot 2^{10}} \cdot \frac{1}{1-1/4} = 0,00005$$

Im elektrostatischen Maßsystem wird der Faktor $\frac{1}{4\pi K}$ gleich 1. Setzt man fernerhin $2c = d$, so erhält man die auf Seite 48 benutzte Formel:

$$\underline{\underline{I = 0,33 \cdot \frac{e^2}{d}}}$$

Literaturverzeichnis

1. H. Pick, Naturwiss. **41**, 346 (1954).
2. R. W. Pohl, Z. Phys. **39**, 36 (1938).
3. P. Brauer, Phys. Blätter 8. Jahrg., 346 (1952).
4. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. Phys. **38**, 90 (1889);
P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, Phosphoreszenz und Fluoreszenz, Handbuch der Experimentalphys. **23** (1928).
5. R. Tomaschek u. P. Brauer, Zentr. wiss. Berichtwes. Nr. 1695, 1 (1943).
6. P. Brauer, Z. Naturforschg. **2a**, 238 (1947).
7. P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 255 u. 560 (1951).
8. P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 562 (1951).
9. E. Mitscherlich, Berl. Akad. Abh. d. phys. Kl. 1818/19, 426.
10. V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VII (1927).
11. G. Bruni u. A. Ferrari, Z. Kristall. **89**, 499 (1934).
12. P. Laves, Die Chemie **57**, Nr. 5/8, 30 (1944).
13. H. G. Grimm, K. Fajans u. K. F. Herzfeld, Z. Phys. **16**, 77 (1928).
14. Y. Haven, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 1508 (1950).
15. V. M. Goldschmidt, T. Barth u. G. Lunde, Geochem. Verteilungsgesetze IV u. V (1926).
16. W. H. Zachariasen, Z. Phys. Chem. **123**, 154 (1926); Z. Kryst. **67**, 455 (1928); Z. Kryst. **70**, 187 (1929).
17. L. Pauling, Z. Kryst. **69**, 415 (1928).
18. W. C. Köhler u. E. Wollan, Acta Cryst. **6**, 741 (1953).
19. Strukturbericht der Z. Kryst. I, 242 (1913 bis 1928).
20. E. Zintl u. G. Brauer, Z. Elektrochem. **41**, 102 (1935).
21. L. Pauling u. M. D. Shappel, Z. Kryst. **75**, 128 (1930).
22. W. H. Zachariasen, Norsk. geol. Tidsskr. **9**, 310 (1929).
23. V. M. Goldschmidt, F. Ulrich u. T. Barth, Norske Vid. Akad., Oslo, Mat.-Nat. Kl. 5;
V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze IV u. V (1926).
24. K. Löhberg, Z. Phys. Chem. (B) **28**, 402 (1935).
25. H. Bommer, Z. anorg. Chem. **241**, 273 (1939).
26. M. Foex, Compt. rend. **224**, 1717 (1947).
27. G. Brauer u. H. Gradinger, Z. anorg. Chem. **276**, 209 (1954).
28. V. M. Goldschmidt, Ber. **60**, 1263 (1927).
29. L. W. Winkler, Angew. Chem. **31**, 80 (1918);
L. Scebellédy, Z. analyt. Chem. **70**, 40 (1927).
30. R. Fresenius, Handbuch der analyt. Chem. III, 2a, 349. Springer Verlag, Berlin 1940.
31. T. P. Treadwell, Lehrbuch der Analyt. Chem. II, 64, 11. Auflage 1949.
32. G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Die chem. Analyse, Band 45, 60, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1955.

33. W. Biedermann u. G. Schwarzenbach, *Chimia* **2**, 56 (1948).
34. L. A. Sarver u. P. H. M.-Brinton, *J. Am. Soc.* **49**, 944 (1927).
35. I. M. Kolthoff u. H. Elmquist, *J. Am. Soc.* **53**, 1217 (1931).
36. G. P. Baxter u. K. L. Klaassens, *Z. analyt. Chem.* **81**, 104 (1930).
37. F. Halla u. H. Mark, *Röntgenographische Untersuchung von Kristallen*, J. A. Barth, Leipzig 1937.
38. M. Straumanis u. A. Ievinš, *Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode*, Springer Verlag 1940.
39. L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
40. L. Vegard, *Z. Kryst.* **89**, 65 (1934).
41. H. Ludwig in: *Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden II*, 642, Springer Verlag, 7. Auflage 1922.
42. A. Thiel, *Physikochemisches Praktikum*, Berlin 1926.
43. W. Jost u. G. Nehlep, *Z. Phys. Chem. (B)* **32**, 1 (1936).
44. J. D'Ans u. E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 186, 2. Aufl., Berlin 1949.
45. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 357, 2. Aufl., Oxford Univ. Press 1952.
46. *Strukturbericht der Z. Kryst. II*, 38 (1928 bis 1932).
47. O. Ruff u. E. Ebert, *Z. anorg. Chem.* **180**, 19 (1929);
E. Ebert u. E. Cohn, *Z. anorg. Chem.* **213**, 321 (1933).
48. E. Zintl u. A. Udgråd, *Z. anorg. Chem.* **240**, 150 (1939).
49. J. A. A. Ketelaar u. P. J. H. Willems, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **56**, 29 (1937).
50. E. Zintl u. F. Ph. Hopstock-Haslund, unveröffentl. Diplomarbeit, Darmstadt 1939.
51. J. Frenkel, *Z. Phys.* **35**, 652 (1926).
52. C. Wagner, *Z. Phys. Chem. Bodenstein Festband*, 177 (1931); *Z. Phys. Chem. (B)* **22**, 181 (1933).
53. C. Wagner u. W. Schottky, *Z. Phys. Chem. (B)* **11**, 103 (1930).
54. W. Jost, *J. Chem. Phys.* **1**, 466 (1933); *Z. Phys. Chem. (A)* **169**, 129 (1934); *Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen*, Steinkopf, Leipzig 1937.
55. W. Schottky, *Z. Phys. Chem. (B)* **29**, 335 (1935).
56. E. Koch u. C. Wagner, *Z. Phys. Chem. (B)* **38**, 295 (1938).
57. W. Jost u. S. Mennenöh, *Z. Phys. Chem.* **196**, 188 (1950).
58. H. Reinhold u. R. Schulz, *Z. Phys. Chem. (A)*, **164**, 241 (1933).
59. C. Wagner u. H. E. Zimens, *Acta Chemica Scandinavica* **1**, 539 (1947).
60. F. Seitz, *Revs. Modern Physics* **18**, 384 (1946), **26**, 7 (1954).
61. M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Teubner Verlag 1923.
62. M. Born, *Z. Phys.* **1**, 45 (1920).
63. Landolt-Börnstein, *Phys. Chem. Tabell.*, 5. Auflage, 1. Ergänzungsband, 558 (1927).
64. N. F. Mott u. M. J. Littleton, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 485 (1938).
65. Landolt-Börnstein, *Phys. Chem. Tabell.*, 5. Auflage, 3. Ergänzungsband, 1495 (1936).
66. P. Brauer, *Z. Naturforschg.* **7a**, 372 (1952).
67. W. Jost, *Z. techn. Phys.* **16**, 363 (1935).
68. C. Wagner u. J. Beyer, *Z. Phys. Chem. (B)* **32**, 113 (1936).
69. J. Teltow, *Z. Phys. Chem.* **195**, 213 (1950).
70. F. London, *Z. Phys. Chem. (B)* **11**, 222 (1930).

71. M. Born u. J. E. Mayer, Z. Phys. **75**, 1 (1932).
72. J. E. Mayer u. M. Mc. Maltbie, Z. Phys. **75**, 748 (1932).
73. F. London, Trans. Farad. Soc. **33**, 8 (1937).
74. J. E. Mayer, Z. Chem. Phys. **1**, 270 (1933).
75. H. Stuart in Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabell., 6. Auflage, Band I, 400 (1954).
76. B. Wagener, H. Witten u. E. Wölfel, Z. Phys. Chem. Neue Folge **3**, 273 (1955);
H. Witten u. E. Wölfel, Z. Phys. Chem. Neue Folge **3**, 296 (1955);
J. Krug, H. Witten u. E. Wölfel, Z. Phys. Chem. Neue Folge **4**, 36 (1955).
77. R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Z. anorg. Chem. **257**, 748 (1948).
78. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 65, 2. Aufl. Oxford Univers. Press 1952.
79. E. S. Rittner, R. A. Hutner u. F. K. Du Pré, J. Chem. Phys. **17**, 197 (1948).
80. I. R. Reitz u. J. L. Gammel, J. Chem. Phys. **19**, 894 (1951).
81. F. Bassani u. F. G. Funi, Phil. Mag. (7) **45**, 228 (1954).
82. W. Etzel u. R. J. Mauer, J. Chem. Phys. **18**, 1003 (1950).
83. E. Schöne, O. Stasiw u. J. Teltow, Z. Phys. Chem. **197**, 145 (1951).
84. A. B. Lidiard, Phys. Revs. **94**, 29 (1954).
85. W. Schottky, Z. Elektrochem. **45**, 33 (1939).
86. O. Stasiw u. J. Teltow, Ann. Phys. (6) **1**, 261 (1947).
87. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabell., 5. Auflage, 3. Ergänzungsband, 2572 (1936).
88. W. Klemm u. H. Senff, Z. anorg. Chem. **241**, 259 (1939).
89. F. H. Ellinger u. W. H. Zachariasen, J. Am. Soc. **75**, 5650 (1953).
90. G. E. Moore, H. W. Allison u. J. O. Struthers, J. Chem. Phys. **18**, 1572 (1950).
91. H. L. Yakel, E. Banks u. R. Ward, J. elektrochem. Soc. **96**, 304 (1949).
92. E. Banks u. R. Ward, J. elektrochem. Soc. **96**, 297 (1949).
93. E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles u. N. Lofgren, J. Am. Soc. **72**, 2248 (1950).
94. E. Banks, K. F. Stripp, H. W. Newkirk u. R. Ward, J. Am. Soc. **74**, 2450 (1952).
95. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 346, 2. Aufl. Oxford Univers. Press 1951.
96. W. H. Zachariasen, Acta Cryst. **2**, 291 (1949).
97. E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley u. N. Lofgren, J. Am. Soc. **72**, 4019 (1950).
98. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 19, 2. Aufl. Oxford Univers. Press 1951.
99. W. Gordy, Phys. Rev. **69**, 604 (1946).
100. R. T. Sanderson, J. Am. Soc. **74**, 272 und 4792 (1952).
101. L. Pauling, Proc. Roy. Soc. **196**, 343 (1949),
102. H. M. James u. A. S. Coolidge, J. Chem. Phys. **1**, 825 (1933).
103. L. Pauling, Chem. Rev. **5**, 173 (1928).
104. B. N. Finkelstein u. G. E. Horowitz, Z. Phys. **48**, 118 (1928);
B. N. Dickinson, J. Chem. Phys. **1**, 317 (1931).
105. L. Pauling, Phys. Rev. **54**, 899 (1938).
106. R. E. Rundle, J. Am. Soc. **69**, 1327 (1947).
107. W. Klemm u. H. Bommer, Z. anorg. Chem. **231**, 138 (1937).
108. W. Klemm, Z. anorg. Chem. **184**, 345 (1929), **187**, 29 (1930), **209**, 321 (1932);
G. Jantsch u. W. Klemm, Z. anorg. Chem. **216**, 80 (1933).
109. W. H. Zachariasen, Acta Cryst. **2**, 57 (1949).

110. W. Muthmann u. L. Stützel, Ber. **32**, 3413 (1899).
111. W. Klemm, K. Meisel u. H. U. v. Vogel, Z. anorg. Chem. **190**, 123 (1930).
112. P. Sabatier, Ann. Chim. Phys. (5) **22**, 6 (1881).
113. H. v. Wartenberg, Z. anorg. Chem. **252**, 136 (1943).
114. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabell., 5. Auflage, Hauptwerk II, 1314 (1923).
115. A. Klemenc u. O. Bankowski, Z. anorg. Chem. **208**, 348 (1932).
116. G. Brauer, Handbuch der anorg. präparat. Chem. 1169, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1954.
117. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, 135, 2. Auflage Springer Verlag, Wien 1948.
118. F. Meyer u. G. Ronge, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).
119. R. Fricke u. J. Kubach, Z. Elektrochem. **53**, 76 (1949).
120. P. O. Bethge, Analyt. Chim. Acta **10**, 310 (1954).
121. K. Meisel, Z. anorg. Chem. **240**, 300 (1939).
122. Strukturbericht der Z. Kryst. VII, 15 (1939).
123. Gmelins Handbuch der anorg. Chem. **29** (Sr), 169, 8. Auflage, Berlin 1931.
124. A. Guntz u. F. Benoit, Bull. Soc. Chim. France (4) **35**, 709 (1924).
125. D. D. Cubicciotti u. C. D. Thurmond, J. Am. Soc. **71**, 2149 (1948).
126. H. Schäfer u. A. Niklas, Angew. Chem. **64**, 611 (1952).
127. P. Ehrlich u. L. Gentsch, Angew. Chem. **65**, 539 (1953), **66**, 334 (1954); Naturwiss. **40**, 460 (1953), **41**, 211 (1954).
128. W. Klemm u. G. Mika, Z. anorg. Chem. **248**, 155 (1941).
129. St. Petroff, Z. Phys. **127**, 443 (1950).
130. E. Mollwo, Gött. Nachr. Mathm. Phys. Kl. **1**, 79 (1934).
131. E. Wöhler u. G. Rodewald, Z. anorg. Chem. **61**, 54 (1909).
132. J. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 163 u. 170, Berlin 1943.
133. G. Brauer, Handbuch der anorg. präparat. Chem. 709, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1954.

Curriculum vitae

Je suis né à Essen le 19 janvier 1930. C'est dans la même ville que j'ai suivi l'école primaire et secondaire. J'ai terminé mes études secondaires en 1949, avec une maturité latine.

La même année, après un stage chez Bayer à Leverkusen, j'ai commencé mes études de chimie à l'Université de Göttingen. À fin 1950, je suis venu à Genève continuer mes études et apprendre le français.

Après l'obtention de la licence ès Sciences chimiques, en 1953, j'ai commencé mon travail de doctorat chez M. le professeur G. Brauer, à l'institut de chimie minérale de l'Université de Fribourg en Brisgau. Ma thèse a été présentée le 30 janvier 1956.

